UNIVERSITÉ DE PARIS - FACULTÉ DE PHARMACIE

ACTION DU TETRABROMURE DE CARBONE SUR DIVERS OXYDES

THÈSE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Pharmacie)

soutenue le 23 Mars 1960

par

Michel POURAUD

Pharmacien de la Faculté de Paris

Jury { MM. L. DOMANGE, Président
P. MALANGEAU, Professeur
G. LE MOAN, Professeur }

DACTYLO-SORBONNE
8, Rue Casimir-Delavigne
PARIS-VI^e^
1960

UNIVERSITÉ DE PARIS - FACULTÉ DE PHARMACIE

ACTION DU TETRABROMURE DE CARBONE SUR DIVERS OXYDES

THÈSE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Pharmacie)

soutenue le 23 Mars 1960

par

Michel POURAUD

Pharmacien de la Faculté de Paris

Jury { MM. L. DOMANGE, Président
P. MALANGEAU, Professeur
G. LE MOAN, Professeur }

DACTYLO-SORBONNE
8, Rue Casimir-Delavigne
PARIS-VI^{e}
1960

16

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

M. René FABRE, Doyen, Membre de l'Institut
MM. JANOT, Assesseur, C. CUVIER, Secrétaire Général
M. L. JEANDEL, Secrétaire
M.A. QUILLIOT, Secrétaire

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. DELEPINE, Membre de l'Institut, LAUNOY, FLEURY, MASCRE, PICON, BEDEL.

PROFESSEURS

MM.	FABRE, Membre de l'Institut	Toxicologie (T.)
	JANOT	Pharmacie galénique (T.)
	VALETTE	Pharmacodynamie (T.)
	PARIS	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale (T.)
	GUILLOT	Physique (T.)
	GAUTIER	Chimie organique (T.)
Melle	LAMBIN	Microbiologie (T.)
MM.	RAOUL	Zoologie appliquée (T.)
	COURTOIS	Chimie biologique (T.)
	DOMANGE	Chimie minérale (T.)
	CRETE	Botanique (T.)
	TRUHAUT	Toxicologie et Hygiène industrielle (T.P.)
	MORETTE	Hydrologie (T.)
	CAVIER	Parasitologie (T.P.)
	QUEVAUVILLER	Hygiène (T.)
	MOREAU	Pharmacie chimique (T.)
	GUY	Mathématiques appliquées aux sciences physiques et biologiques (T.P.)
	GERMAN	Technique bactériologique (T.P.)
	PIETTE	Biologie sanguine (T.P.)
	MALANGEAU	Chimie analytique (T.)
	GIRARD	Chimie appliquée à l'expertise
	DILLEMANN	Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie (T.)

MAITRES DE CONFERENCES

MM. DEYSSON	Cryptogamie
FLAHAUT	Minéralogie
RENAULT Jean	Chimie organique
LARUELLE	Physique
LE MOAN	Toxicologie
ROSSIGNOL	Pharmacodynamie
LE HIR	Pharmacie galénique
RENAULT Henri	Pharmacie chimique
DESVIGNES	Microbiologie
PERCHERON	Biochimie
N...	Chimie Analytique
N...	Biologie Végétale

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. BORY	Sérologie
CORRIEZ	Physique
DUCHENE	Microbiologie
GARDENT	Chimie Analytique (1ère année)
GESTEAU	Physique biologique
HARISPE	Chimie générale et pharmaceutique
HENRY	Chimie Analytique (4ème année)
LECLERC	Chimie biologique
LEMONNIER	Chimie Analytique (2ème et 3ème année)
Melle LONGUEVALLE	Service des examens de Chimie
PELLERIN	Chimie Analytique (2ème et 3ème année)
POTTIER	Pharmacie galénique industrielle.
Melle ROLLEN	Biologie végétale
SAVEL	Parasitologie

INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE

MM. GOUTAREL	Chef de Travaux de Pharmacotechnie galénique
Melle MORIN	Chef de Trav. de Pharmacodynamie
M. ROBBA	Chef de Trav. de Pharmacotechnie chimique

BIBLIOTHEQUE

Conservateur, chargé de la Direction : M. GARNIER
Conservateur : Melle LAVAUD
Bibliothécaires : Mmes DESGRIPPES et KREHMER

A mon Maître M. CHAIGNEAU,

Maître de Recherche au C.N.R.S.
Directeur du Laboratoire des Gaz,

En reconnaissance de son inlassable dévouement et de son affectueuse sollicitude.

Qu'il sache tout le bonheur que m'ont procuré son enthousiasme et son érudition, et reçoive ici le témoignage de mon admiration et l'assurance de mon fidèle attachement.

A mes parents,

A mon frère,

En gage de profonde affection.

Meis et Amicis.

Monsieur le Professeur DOMANGE a toujours suivi la réalisation de ce travail avec intérêt et bienveillance. Il nous fait le grand honneur de présider notre jury et nous lui en sommes profondément reconnaissant.

Monsieur le Professeur MALANGEAU a accepté de juger ce travail. Son appréciation nous est très précieuse. Nous le prions d'agréer notre respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur LE MOAN nous a toujours manifesté beaucoup de sympathie et nous sommes heureux de lui présenter nos vifs remerciements.

Il nous est particulièrement agréable d'assurer Mademoiselle CHASTAGNIER de notre sincère amitié. Les encouragements et l'ambiance de sympathie dont elle a bien voulu nous entourer, nous ont toujours été d'un grand soutien.

Que Monsieur le Pharmacien-Capitaine HUBERT trouve ici l'expression de nos sentiments amicaux.

Nous remercions le CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide matérielle qu'il nous a apportée pour la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION

-:-

P. CAMBOULIVES (1) avait étudié à la suite de différentes recherches parues dans le courant du XIXe siècle, l'action du CCl_4 sur quelques composés oxygénés des métalloïdes et celle exercée par ce même corps sur un grand nombre d'oxydes métalliques. Il avait également envisagé les applications de cette réaction à l'étude analytique de composés minéraux difficilement attaquables.

Pour chaque corps étudié deux séries d'opérations avaient été effectuées; les premières étaient destinées à mettre en évidence la nature des composés ayant pris naissance au sein de la réaction (le plus souvent des chlorures), les autres avaient pour but, seulement la détermination de la température d'attaque, qui s'est toujours trouvée comprise entre 235 et 580°.

Il est un fait bien établi que les halogénures peuvent être préparés par action directe de l'halogène sur l'oxyde lorsque la chaleur de formation de l'halogénure est supérieure à celle de l'oxyde.

Le cas se présente avec les métaux électro-positifs,

mais l'élimination de l'oxygène est toujours très difficile, parce qu'il est un des éléments qui manifestent une affinité des plus énergiques.

Nous savons également, depuis ŒRSTEDT, que le déplacement de l'oxygène par le brome est même possible lorsque la chaleur de formation de l'oxyde est supérieure à celle du bromure, à condition d'opérer en présence d'un réducteur qui se combine à l'oxygène, le bilan thermique des deux réactions couplées étant alors positif .

ROHMER et PRIGENT (2) ont fait une étude systématique de la bromuration en prenant comme type l'oxyde de magnésium dont la chaleur de formation est plus grande que celle du bromure à partir du brome gazeux. Ils ont utilisé un certain nombre de corps ou mélanges de corps à la fois réducteurs et bromurants.

Brome et réducteurs = C, S, CO, CS_2 et P.

soit $C Br_4$, $C_2 Br_6$, $CO Br_2$, $S_2 Br_2$, $P Br_5$.

J. PRIGENT (3) a adopté ce principe et l'a développé au cours d'un travail orienté sur la préparation des bromures d'uranium au moyen de $C Br_4$ et de $CO Br_2$.

L'opération est effectuée à 110°, température où le tétrabromure de carbone est liquide (et où l'oxytribromure d'uranium $UO Br_3$ préparé est encore stable) en contact avec l'oxyde d'uranium UO_3 dans un courant d'azote désoxygéné sur cuivre et

desséché sur anhydride phosphorique.

L'oxybromure de carbone formé est entraîné et détruit complètement à 600°, le brome libéré étant retenu dans un piège à -30°, puis une série d'absorbeurs retient sélectivement

I°) $I_2 O_5$ à 140° pour CO.

2°) Un piège à-30° retenant I_2 formé.

3°) KOH fixant CO_2.

4°) Un témoin à potasse solide.

En opérant dans les mêmes conditions à 165°, soit en partant de UO_3 soit de $UO Br_3$, le $C Br_4$ forme le tétrabromure d'uranium $U Br_4$. Cette expérience est conduite de telle sorte qu'en dépit d'un excès de $C Br_4$ initial la transformation passe par un stade $UO Br_3$ à 110° avant de donner $U Br_4$ à 165°. Cependant, la transformation directe de UO_3 en $U Br_4$ à 165° est plus rapide et pratiquement totale, tandis que l'oxybromure n'est transformé qu'à 83 %.

Préparation du Pentabromure d'Uranium $U Br_5$

1) Par le tétrabromure de carbone

L'action est effectuée dans ce cas en tube scellé dans le but, d'une part, d'entraver la dissociation du dérivé éventuel $U Br_5$, et d'autre part, de faire intervenir $CO Br_2$ liquide particulièrement réactif à la fois comme réducteur et bromurant. Par ailleurs, le brome susceptible de se former reste liquide et sa vapeur se trouve à pression élevée.

Les gaz CO et $CO\ Br_2$ sont chassés après cassure du tube par la surpression qui règne à l'intérieur. Le solide est lavé au CCl_4 et séché sous vide.

Après analyse ce produit correspond à $U\ Br_5$ et la durée de chauffage varie en fonction inverse de la température. (2 heures à 185° et 15 heures à 108°).

$$2\ UO_3 + 4\ C\ Br_4 \longrightarrow 4\ CO\ Br_2 + 2\ UO\ Br_3 + Br_2$$

$$UO\ Br_3 + CO\ Br_2 \longrightarrow U\ Br_5 + CO_2$$

2) Par l'oxybromure de carbone $CO\ Br_2$

Ce composé est préparé selon la méthode de Von BARTAL (4) par action de l'acide sulfurique sur $C\ Br_4$ à 160°, fixation du brome sur mercure, distillation de $CO\ Br_2$ formé qui arrive ainsi sur l'oxyde UO_3 et ensuite l'ampoule est scellée à la température de l'air liquide (-150°). Celle-ci est ensuite portée entre 110 et 130° et la réaction peut s'écrire:

$$2\ UO_3 + 6\ CO\ Br_2 \longrightarrow 2\ U\ Br_5 + 6\ CO_2 + Br_2$$

Les résultats par leur diversité et leur rendement sont très satisfaisants quant à la réactivité de $C\ Br_4$.

M. CHAIGNEAU (5) a d'autre part utilisé le tétrabromure de carbone pour la préparation de bromures et d'oxybromures de tantale et de Niobium.

Cette étude a été effectuée en tubes scellés sous vide

à 200°, avec des mélanges différents de pentoxydes de Niobium et de tantale.

Plusieurs composés ont été préparés, ils résultent de réactions dont les schémas sont les suivants :

$$Nb_2O_5 + 3\ C\ Br_4 = 2\ Nb\ O\ Br_3 + 3\ CO + 3\ Br_2$$

Le rendement en oxybromure est voisin de la théorie.

$$2\ Ta_2\ O_5 + 5\ C\ Br_4 = {}_4Ta\ Br_5 + {}_5CO_2$$

$$2\ Ta_2\ O_5 + {}_3C\ Br_4 = {}_4TaOBr_3 + {}_3CO_2$$

Le rendement en pentabromure peut atteindre 75 à 77 % après 7 jours de chauffage à 200°. La formation de l'oxytribromure de tantale, bien qu'en faible proportion a été cependant suffisante pour apporter une preuve nouvelle à l'existence de ce composé.

Nous pensons que l'ensemble de ces résultats justifie une étude généralisée à d'autres oxydes pour la préparation de bromures ou d'oxybromures.

-:-

GENERALITES

-:-

Préparation du tétrabromométhane (6)

Le tétrabromure de carbone peut s'obtenir en remplaçant le chlore par le brome en présence d'Al Br_3, dans le tétrachlorométhane, il se forme par bromation du bromoforme en chauffant ce dernier avec du brome en tubes scellés en présence de Sb Br_3. Le sulfure de carbone traité de même donne également du tétrabromométhane. Celui-ci se produit dans l'action des hypobromites, soit du brome en milieu alcalin sur de nombreuses substances organiques, comme des alcools, des cétones, des phénols.

C'est en ayant recours à une réaction de ce type que nous avons préparé C Br_4. Nous ajoutons du brome à une solution étendue d'acétone alcalinisée par la soude caustique.

- 10 g d'acétone dissous dans 10 litres d'eau.
- 180 g de brome.
- 1500 g de solution à 30 % d'hydroxyde de sodium.

Le rendement varie entre 30 et 40 grammes. Le produit ainsi obtenu est filtré, séché grossièrement et sublimé dans un tube scellé sous vide.

Le tétrabromure de carbone est un corps solide blanc,

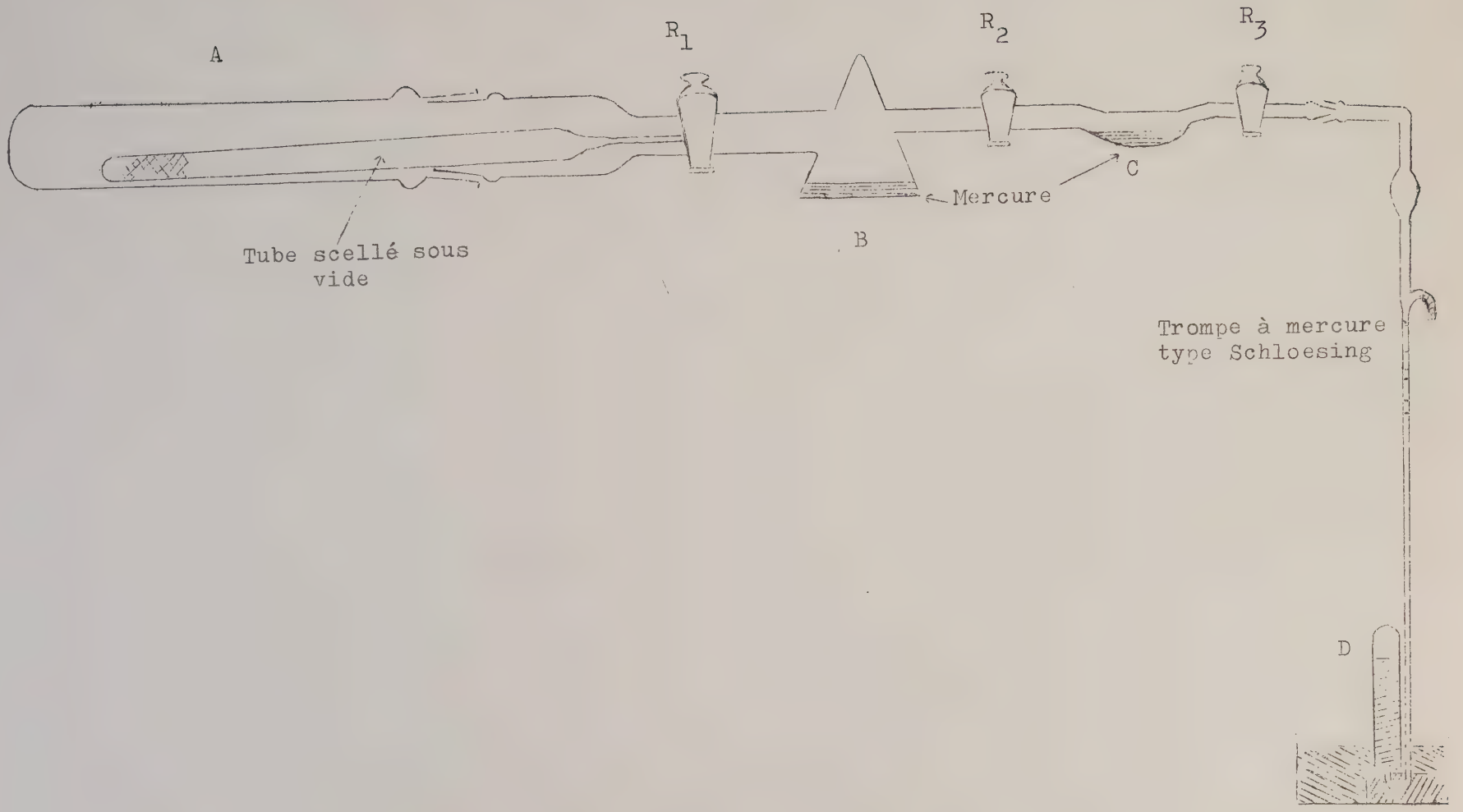
d'odeur éthérée, donnant à température supérieure à 46°68 des cristaux cubiques. Il fond à 92°5. Il se sublime déjà à la température ordinaire, et sa vapeur est irritante pour les yeux. Il bout à 189°5 sous la pression atmosphérique en se décomposant légèrement. Cependant à 200° sous vide nous le retrouvons intact même après plusieurs heures de chauffage. Signalons qu'en fin d'expérience nous avons quelquefois retrouvé le Tétrabromure de carbone excédentaire sous la forme " α " restant en surfusion, mais dont le point de fusion réel est cité à 48°. Il donne d'autre part des solutions dans le brome.

Technique opératoire.

Nous avons cherché avant tout à nous placer dans des conditions précises et constantes.

Les produits utilisés, oxydes et tétrabromure de carbone sont évalués par double pesée au 1/10 de milligramme, et placés dans une petite molécule de verre munie d'un crochet. Introduite dans un tube en Pyrex, elle est renversée au fond de celui-ci. Après étirement du tube, le vide est réalisé au moyen d'une pompe à palettes. Le tube-laboratoire est scellé au chalumeau, et le volume disponible pour la réaction est sensiblement constant et voisin de 55 cm^3 pour chacune des opérations effectuées.

Notre mélange est alors placé dans un four électrique horizontal étalonné au couple thermoélectrique. La température est portée à 200° pendant un temps plus ou moins long suivant l'oxyde envisagé.


A
R_1
R_2
R_3
Tube scellé sous vide
B
Mercure
C
Trompe à mercure type Schloesing
D

Lorsque la réaction semble terminée, le tube-laboratoire est mis après refroidissement dans une gaine en verre A (Cf. schéma de l'appareil) relié par un rodage à un appareil dont le rôle et l'usage sont les suivants:

Nous engageons la pointe étirée du tube dans la lumière du robinet R_I - Celui-ci sépare la gaine A de la chambre B où se trouve une quantité de mercure suffisante pour fixer le brome libre fourni par la réaction. Cette chambre B communique par un robinet R_2 à une nouvelle chambre C contenant également du mercure. Par un robinet R_3 nous maintenons les gaz en contact avec le mercure, avant leur extraction par une trompe à chute de mercure du type Schloesing qui nous permet de les recueillir dans l'éprouvette D.

Les rodages sont pourvus d'une graisse au trifluoromonochloréthylène résistant à l'action du brome libre et possédant une tension de vapeur très faible de l'ordre de 10^{-3}mm de mercure.

Nous avons essayé auparavant différents types de graisses, tels que vaseline, lano-vaseline, crème de lanoline, caoutchouc, mais celles-ci n'ont pas répondu à nos besoins, étant toutes, à des degrés divers, attaquées par le brome avec dégagements gazeux.

Par l'obtention d'un vide préliminaire, nous contrôlons à l'aide d'un manomètre, l'absence de fuites. Nous cloisonnons l'ensemble de l'appareil par la fermeture des robinets R_2 et R_3.

Une légère rotation de R_1 permet de casser la pointe du tube à réaction. Le vide de l'appareil et la surpression qui règne dans le tube-laboratoire, provoquent un échappement brutal des gaz et du brome libre. Ce dernier se fixe sur le mercure à l'état de bromure mercureux, et la surface en est renouvelée par un agitateur magnétique balayant l'halogénure formé. Les gaz sont extraits par ouverture alternative de R_2 et R_3, les conduisant enfin à l'éprouvette D.

Lorsque le vide est à nouveau réalisé, nous avons d'une part recueilli les gaz en vue d'analyse, et d'autre part, obtenu un résidu solide dépourvu de brome.

La masse solide peut être un bromure, un oxybromure, ou bien même un mélange de ceux-ci, quelquefois encore accompagné d'oxyde ou de tétrabromure de carbone excédentaire. La manipulation de ces différents composés soit pour les séparer, soit pour les analyser, nécessite une entrée d'air qui doit toujours être soigneusement desséché par de l'anhydride phosphorique.

Leur séparation est effectuée sous vide après un nouvel étirement et sublimation à des températures croissantes.

Les pesées des différents produits solides sont obtenues par différence entre la portion de tube bouché plein et vide. Leurs analyses feront l'objet d'une étude particulière pour chacun des oxydes envisagés.

Analyse des Gaz -

La recherche et le dosage systématique des composés gazeux formés au cours des réactions, présentent un intérêt pour la compréhension et l'interprétation des phénomènes observés.

Les mélanges se résument presque toujours à l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone, ceux-ci pouvant cependant être obtenus seuls. Notons toutefois que l'oxyde d'argent a fourni de l'oxygène libre en même temps que les deux composés précédents.

Le volume global est évalué sur la cuve à mercure à l'aide d'une jauge graduée, et rapporté à 0° et 760 mm de mercure d'après la formule de Mariotte et Gay-Lussac.

$$p.v. = p_o\ v_o\ \ (I + \alpha t)$$

La détermination quantitative des constituants gazeux est réalisée selon la technique de LEBEAU et DAMIENS (7,8).

Les analyses sont effectuées par fixations spécifiques sur divers réactifs et mesures différentielles.

Pour l'anhydride carbonique nous utilisons une solution d'hydroxyde de potassium à 40 %, pour l'oxygène le pyrogallate de potassium, pour l'oxyde de carbone le réactif de P.LEBEAU et Ch. BEDEL (9).

Ce dernier est constitué d'une suspension d'oxyde cuivreux, préparé par voie humide, dans le mélange refroidi d'acide sulfurique et d'eau (5 % en poids) à laquelle on ajoute du β-naphtol. Après agitation la liqueur est abandonnée au repos

pendant quelques jours, et conservée en flacon bien bouché. L'oxygène de l'air en effet produit lentement du sulfate cuivrique qui cristallise, rend le réactif visqueux tout en diminuant son pouvoir absorbant.

L'absorption de CO (18 cm^3 pour 1 ml de réactif) réside dans la formation du composé $SO_4\ Cu_2$. 2 CO stable même à 100° grâce à la présence du β-Naphtol.

Les opérations étant conduites en tube scellé, le milieu ne renferme que les éléments contenus dans les composés mis en oeuvre. L'analyse des gaz permet d'effectuer, en fonction de leur quantité, un bilan rigoureux du carbone et de l'oxygène, et de déterminer le degré de transformation de l'oxyde et du tétrabromure de carbone.

D'autre part, la formation soit d'anydride carbonique, soit d'oxyde de carbone ou bien de ces deux composés simultanément implique qu'un ou plusieurs phénomènes différents interviennent tout en conduisant au même halogénure.

Ainsi dans les schémas suivants figurent les interprétations que les analyses gazométriques nous autorisent à faire.

$$\left\{\begin{array}{l} MeO + C\,Br_4 \longrightarrow Me\,Br_2 + CO + Br_2 \\ 2MeO + C\,Br_4 \longrightarrow 2Me\,Br_2 + CO_2 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} MeO_2 + C\,Br_4 \longrightarrow Me\,Br_4 + CO_2 \\ MeO_2 + C\,Br_4 \longrightarrow MeOBr_2 + CO + Br_2 \\ MeO_2 + 2C\,Br_4 \longrightarrow MeBr_4 + 2CO + 2Br_2 \end{array}\right.$$

L'usage de ces mesures présente un intérêt certain, et permet d'expliquer l'excès de tétrabromure retrouvé parfois, celui de l'oxyde, de supposer également la présence d'un oxybromure, et enfin de constater que les modalités des phénomènes sont souvent plus complexes que celles envisagées initialement.

Nous avons remarqué au cours des nombreux essais effectués dans le cadre de ce travail, que la formation d'oxyde de carbone s'accompagne toujours de brome. Nous pouvons supposer que ceux-ci proviennent de la dissociation de l'oxybromure de carbone, bien que nous n'ayons jamais pu identifier ce dernier.

En dépit de nombreuses recherches, nous n'avons pas trouvé la chaleur de formation du tétrabromure de carbone, cependant nous avons constaté que la formation de certains composés nécessite une énergie supérieure à celle prévue.

Ainsi, la préparation d'oxytétrabromure n'est possible que par la réaction suivante :

$$W O_3 + {}_2C Br_4 \longrightarrow WO Br_4 + {}_2CO + {}_2Br_2$$

Ainsi la production d'anhydride carbonique dans le cas d'un mélange avec $C Br_4$ n'est pas réalisable selon le schéma suivant :

$$W O_3 + C Br_4 \longrightarrow WO Br_4 + CO_2$$

Les chaleurs de formation semblent donc accompagner l'influence de la pression des composés mis en oeuvre au sein du tube-laboratoire.

Pour certains oxydes la complexité de certaines réactions a nécessité l'étude de mélanges différents, progressivement enrichis en tétrabromure de carbone. En fonction de la composition de chacun d'eux une ou plusieurs équations chimiques étaient susceptibles de se produire. Elles seront consignées dans un tableau dans la mesure où les résultats expérimentaux les justifient totalement ou partiellement. Les concentrations trouvées sont placées en regard des valeurs calculées pour chacune de ces équations chimiques.

Nous avons successivement étudié divers oxydes correspondant aux métaux réunis dans le tableau de classification de la page suivante.

Néanmoins en fonction des résultats obtenus pour chacun d'eux notre travail sera divisé en trois chapitres :

CHAPITRE I -

Oxydes ayant réagi avec des rendements élevés permettant un bilan.

CHAPITRE II -

Oxydes ne réagissant que partiellement ou irrégulièrement.

CHAPITRE III -

Oxydes à rendements faibles ou pratiquement nuls.

	Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI	Groupe VII	Groupe VIII
0								
1								
2								
3								
4	Cu	Zn		Ti	As	Cr	Mn	Fe Co Ni
5	Ag	Cd		Zr		Mo		
6	Hg		Ce Tl		Bi			
7								

CHAPITRE I

-:-

OXYDE DE BISMUTH = Bi_2O_3

-:-

Nous avons utilisé l'oxyde de bismuth III, Bi_2O_3, préparé par calcination de l'oxyde hydraté jusqu'à poids constant. Nous avons réuni l'ensemble des résultats dans le tableau ci-dessous. Signalons qu'une partie de ce travail a fait l'objet d'une Note (10).

TABLEAU (voir page suivante)

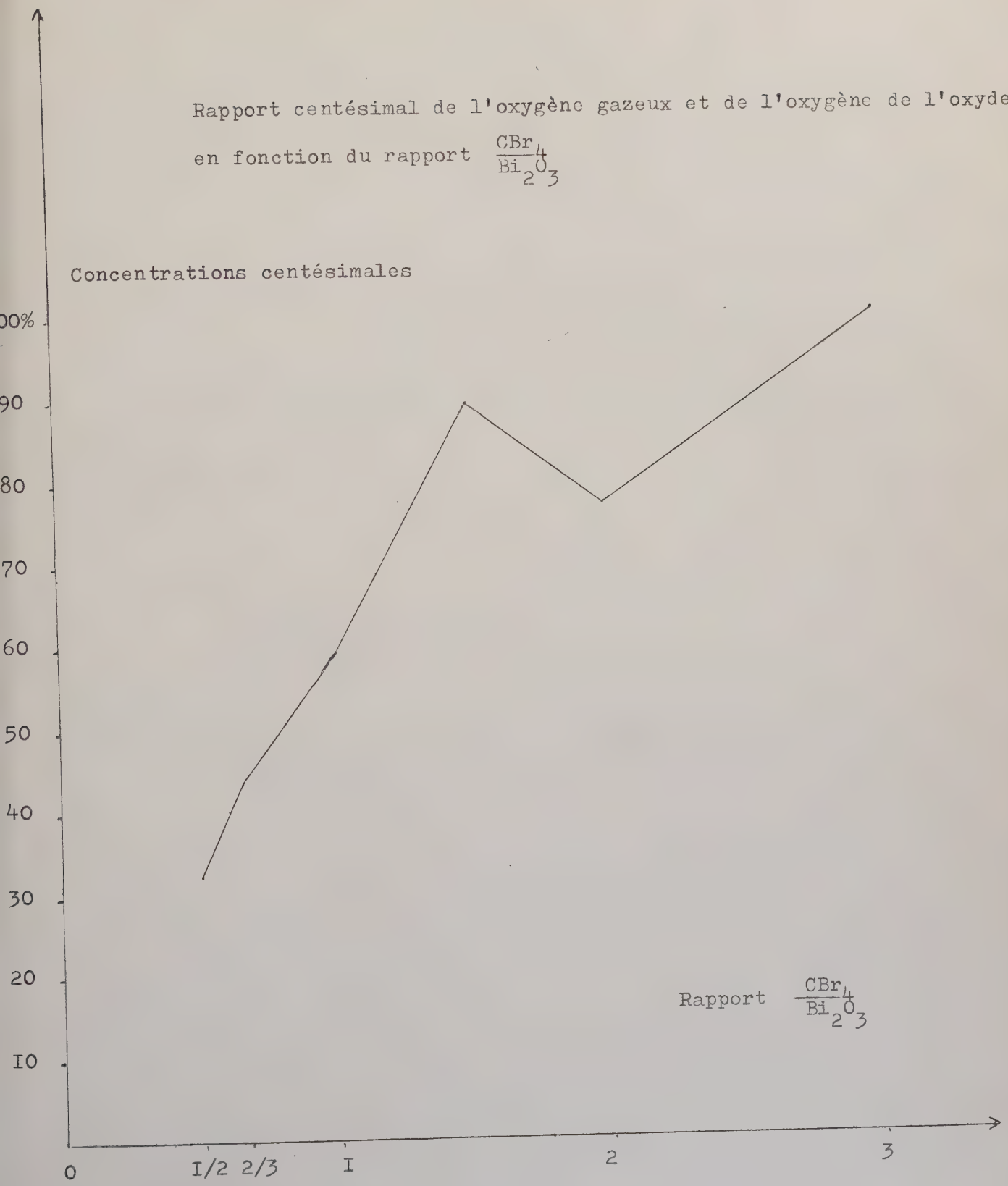
Il se dégage de ce tableau que pour les cinq premiers mélanges, le tétrabromure de carbone réagit intégralement sans pour autant capter la totalité de l'oxygène de l'oxyde. Il n'est pas possible dans ces conditions, d'obtenir, soit l'oxybromure de bismuth, BiOBr, soit le bromure de bismuth $BiBr_3$. Il semble que dans tous les cas plusieurs phénomènes interviennent simultanément.

Seul, le mélange VI ($Bi_2O_3 + 3CBr_4$) permet de fixer tout l'oxygène sous forme de combinaisons gazeuses oxycarbonées, mais par contre une partie du tétrabromure de carbone n'a pas réagi. Nous avons ainsi isolé $Bi\ Br_3$ par sublimation à 265°, et il ne subsiste dans ce cas qu'un très léger résidu noirâtre de carbone, accompagné d'une quantité de brome libre assez impor-

	Volume global en fonction de la prise d'essai	
	Calc.	Tr.
I $2\,Bi_2O_3 + CBr_4 \longrightarrow 4\,BiOBr + CO_2$	55,7	56,3
II $3\,Bi_2O_3 + 2\,CBr_4 \rightarrow BiBr_3 + 5\,BiOBr + 2\,CO_2$; $\rightarrow 6\,BiOBr + CO_2 + CO + Br_2$	74,2	75,1
III $Bi_2O_3 + CBr_4 \rightarrow 2\,BiOBr + CO + Br_2$; $\rightarrow BiBr_3 + BiOBr + CO_2$	55,6	55,5
IV $2\,Bi_2O_3 + 3\,CBr_4 \rightarrow 4\,BiBr_3 + 3\,CO_2$; $\rightarrow 3\,BiBr_3 + BiOBr + 2\,CO_2 + CO + Br_2$; $\rightarrow 2\,BiBr_3 + 2\,BiOBr + CO_2 + 2\,CO + 2\,Br_2$; $\rightarrow BiBr_3 + 3\,BiOBr + 3\,CO + 3\,Br_2$	74,2	73,9
V $Bi_2O_3 + 2\,CBr_4 \rightarrow BiBr_3 + BiOBr + 2\,CO + 2\,Br_2$; $\rightarrow 2\,BiBr_3 + CO_2 + CO + Br_2$	74,7	75,8
VI $Bi_2O_3 + 3\,CBr_4 \longrightarrow 2\,BiBr_3 + 3\,CO + 3\,Br_2$	67,2	61,5

C gaz / C CBr_4	O gaz / O oxyde	Composition centésimale du mélange gazeux				Composition centésimale moléculaire du résidu solide			
		CO_2		CO		$BiBr_3$		BiOBr	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
101	32,5	100	92,6	0	7,4	0	9,4	100	90,6
101,2	44,2	100 50	96,5	0 50	3,5	16,7 0	16,5	83,3 100	81,7
99,8	58,75	0 100	77,1	IOO 0	22,9	C 50	40	IOO 50	58,6
99,6	89,4	100 66,66 33,33 0	80	0 33,33 66,66 100	20	100 75 50 25	78,5	0 25 50 100	21,5
101,4	77,9	0 50	15	100 50	85	50 100	56	50 0	40,5
90,5	100,6	0	9,9	100	90,1	100	96,1	0	0

Rapport centésimal de l'oxygène gazeux et de l'oxygène de l'oxyde en fonction du rapport $\frac{CBr_4}{Bi_2O_3}$



tante.

Le bilan de l'oxygène retrouvé dans les gaz augmente en même temps que le rapport $\frac{C\,Br_4}{Bi_2\,O_3}$, mais avec une hausse brutale dans le cas IV. Cette hausse brutale, qui rejaillit aussi sur le rendement en bromure, est dûe au schéma suivant.

$$2\,Bi_2\,O_3 + {}_3C\,Br_4 \longrightarrow {}_4Bi\,Br_3 + {}_3CO_2.$$

Cette équation ne reflète que partiellement la réaction observée, car d'autres actions s'effectuent selon les proportions suivantes :

$$A = Bi_2\,O_3 + C\,Br_4$$

$$B = Bi_2\,O_3 + {}_2C\,Br_4$$

$$(A+B) = 2\,Bi_2\,O_3 + {}_3C\,Br_4$$

Chacune d'elles peut fournir deux équilibres.

A- (a $\quad Bi_2O_3 + C\,Br_4 = {}_2Bi\,O\,Br + CO + Br_2$

(a' $\quad Bi_2O_3 + C\,Br_4 = Bi\,O\,Br + Bi\,Br_3 + CO_2$

B- (b $\quad Bi_2O_3 + {}_2C\,Br_4 = Bi\,O\,Br + Bi\,Br_3 + {}_2CO + {}_2Br_2$

(b' $\quad Bi_2O_3 + {}_2C\,Br_4 = {}_2Bi\,Br_3 + CO_2 + CO + Br_2$

Pour conserver son intégrité au mélange $({}_2Bi_2\,O_3 + {}_3C\,Br_4)$ quatre systèmes sont possibles :

$$(a + b) = {}_3Bi\ O\ Br + Bi\ Br_3 + {}_3CO + {}_3Br_2$$

$$\left.\begin{matrix}(a' + b)\\ (a + b')\end{matrix}\right\} = {}_2Bi\ O\ Br + {}_2Bi\ Br_3 + CO_2 + {}_2CO + {}_2Br_2$$

$$(a' + b') = Bi\ O\ Br + {}_3Bi\ Br_3 + {}_2CO_2 + CO + Br_2$$

Ainsi les résultats expérimentaux incomplets des cinq premiers mélanges indiquent la complexité des phénomènes intervenant dans l'action de $C\ Br_4$ sur $Bi_2\ O_3$.

La séparation du bromure de l'oxybromure de bismuth est facilitée par le comportement très différent de ces deux composés vis-à-vis de la chaleur.

En effet, le tribromure de bismuth est sublimé dès 200° sous vide en très belles tables jaunes, et ce, d'autant plus vite que l'on augmente la température vers 265° qui correspond à son point de fusion.

ANALYSES -

I°) Bromure de Bismuth.

a) Bismuth. Oxydation nitrique dans un creuset de Quartz et calcination du nitrate formé jusqu'à poids constant de l'oxyde de bismuth $Bi_2\ O_3$ résiduel.

b) Bromure. Précipitation du bromure d'argent sur une partie aliquote du filtrat résultant de l'attaque de $Bi\ Br_3$ par l'ammoniaque concentrée. L'halogénure est recueilli dans un creuset en verre fritté, puis lavé par une solution d'acide nitrique

IN environ, séché à l'étuve 105-110° et pesé.

2°) Oxybromure de bismuth.

Ce composé se présente sous la forme d'une masse amorphe, compacte, très dure, dont la couleur varie selon les essais du jaune pâle au chamois.

a) Bismuth. Oxydations nitriques répétées dans un creuset, et calcination à 600° environ, puis pesée de l'oxyde $Bi_2 O_3$ formé.

b) Brome. Le dosage du brome est ici plus difficile, car l'oxybromure résiste à l'attaque des alcalis. Nous avons adopté une technique préconisée par la Pharmacopée britannique pour le dosage du chlore dans l'oxychlorure de bismuth Bi O Cl. Il est nécessaire d'avoir recours à l'acide nitrique concentré en ayant soin de verser au préalable un excès de nitrate d'argent pour le brome au fur et à mesure de sa libération. Le mélange est laissé plusieurs heures au bain-marie bouillant jusqu'à obtention d'une solution limpide surmontant l'halogénure d'argent. Filtration sur verre fritté, lavage du précipité avec des solutions d'acide nitrique à 10 % puis à 1 %. Etuve à 105-110° jusqu'à poids constant. Les résultats obtenus dans ces conditions sont toujours assez faibles, car la concentration en NO_3H dissout un peu de bromure d'argent.

c) Oxygène. Celui-ci est évalué par différence, d'après la somme des concentrations centésimales de Bi et Br trouvées précédemment. La quantité d'oxygène évaluée dans ce cas

permet de connaître, avec les résultats fournis par les gaz, la concentration de l'oxygène dans l'oxyde $Bi_2 O_3$ utilisé.

Résultats analytiques -

$Bi Br_3$ Calculé = Bi % 46,6 Br % 53,4

Trouvé = Bi % 46,5 - 46,2 - 46,6 Br % 53,4 - 53,9 -53,3

Bi OBr Calculé = Bi % 68,54 Br % 26,21 O % 5,25

Trouvé = Bi % 68,6. 68,7. 69,3. 70,0.

Br % 25,7. 24,5. 25,5.

O % 5,3. 5,5. 5,2.

-:-

OXYDE D'ARGENT = $Ag_2 O$

-:-

Plusieurs essais ont été successivement tentés avant d'obtenir des résultats dans l'ensemble favorables. La raison en incombe à l'oxyde d'argent employé. Celui-ci possède en effet la propriété de fixer l'anhydride carbonique de l'air en quantité importante dès la température ordinaire, et correspondant parfois à 50 % de carbonate.

Nous avons donc dû préparer l'oxyde $Ag_2 O$ en précipitant l'hydroxyde d'argent d'une solution à 10 % de nitrate de ce métal par une solution aqueuse à 25 % de potasse solide préalablement fondue, préparée extemporanément, puis versée par petites quantités avec un excès et en agitant constamment.

Le précipité brun formé est recueilli sur un filtre en verre fritté de porosité 3 et lavé à l'eau distillée bouillie. En raison de l'instabilité à la chaleur de ce composé, on sèche dans un dessicateur sous vide en présence d'anhydride phosphorique en plaçant l'ensemble dans une pièce sombre pour éviter la réduction de l'oxyde d'argent par la lumière.

L'anhydride phosphorique est renouvelé jusqu'à siccité totale confirmée par le poids constant de l'oxyde.

Le mélange d'Ag_2 O et de C Br_4 a été constitué de telle sorte que nous n'ayons pas de brome libre.

$$2\ Ag_2\ O + CBr_4 \longrightarrow {}_4Ag\ Br + CO_2$$

En fonction des quantités de produits mis en oeuvre, nous obtenons les résultats suivants :

		Calculé	Trouvé
Volume gazeux global		67cc	72cc
Pourcentage de carbone gazeux par rapport au carbone de C Br_4	%	100	97,8
Pourcentage d'oxygène gazeux par rapport à oxygène de Ag_2 O	%	100	101,7
Composition centésimale de mélange gazeux	(CO_2 %	100	79,9
	(CO %	0	10,9
	(O %	0	9,2
Résidu solide Ag Br %		100	99,1

La réaction s'effectue sans dégagement de brome, mais le très léger excès de tétrabromure de carbone retrouvé explique l'écart par défaut du carbone gazeux. Cependant le rendement en bromure d'argent est presque théorique. Pour une quantité attendue de 2,253 g nous recueillons 2,233 g. Le solide se présente en une masse homogène amorphe jaune. Les résultats fournis par les analyses gazométriques semblent indiquer que l'oxyde se dissocie

partiellement au cours de la réaction. Cependant elles autorisent un bilan de l'oxygène qui peut servir de dosage de l'oxyde d'argent.

ANALYSES -

L'argent est dosé par la méthode de BOUGAULT (II) par réduction à l'état d'argent métallique de l'halogénure dans une solution d'acide sulfurique dilué à 10 % en poids dans laquelle on ajoute par petites portions 0,15 g à 0,20 g de limaille de Zinc chimiquement pure en attendant pour faire une addition nouvelle que la portion précédemment versée soit en grande partie dissoute.

On laisse la dissolution de Zinc s'effectuer complètement. Cette condition est absolument indispensable, et réalisée lorsqu'aucune particule solide donne lieu à un dégagement gazeux aussi faible soit-il. Filtrer avec un filtre sans cendres, laver, sécher et enfin calciner l'argent, puis peser, en diminuant du poids des cendres du filtre.

Ag Br : Ag calculé % 57,44 Ag, Trouvé % 57,33

Etant donné que tout l'halogénure est soluble dans l'ammoniaque concentrée (12 N.), c'est qu'il n'y a pas d'argent métallique au sein de ce composé, et l'on peut affirmer que le brome constitue la différence, c'est-à-dire :

Ag Br Br calculé % 42,56 Br Trouvé % 42,67 (par différence)

-:-

OXYDE CUIVRIQUE = Cu O.

-:-

L'Oxyde cuivrique Cu O est préparé en précipitant l'hydroxyde correspondant Cu $(OH)_2$ d'une solution aqueuse de chlorure Cu Cl_2 par action d'hydroxyde de sodium. Après décantations et lavages répétés à l'eau distillée le précipité est filtré, séché et chauffé pendant plusieurs heures à 250° jusqu'à poids constant. Nous avons obtenu ainsi un oxyde à 99,8 % de pureté.

Cette étude est basée sur un seul mélange dont le schéma de la réaction se résume à l'équation suivante :

I°) $2\ Cu\ O + C\ Br_4 \longrightarrow {}_2Cu\ Br_2 + CO_2$

Nous avons obtenu les résultats ci-après :

	Calculé	Trouvé
Volume global du gaz	74,2 cc	74,3 cc
Pourcentage de carbone dans les gaz d'après C Br_4 mis en oeuvre	100	100
Pourcentage oxygène gazeux d'après oxygène de l'oxyde.	100	92,6
Composition centésimale du mélange gazeux	CO_2 % = 100	85,4
	CO % 0	14,6
Composition centésimale du résidu solide	Cu Br_2 % = 100	90,3
	3Cu O.Cu Br_2 % 0	9,7

La réaction s'effectue en grande partie selon le schéma prévu, néanmoins, l'expérience révèle une anomalie par la présence d'oxyde de carbone (14,6 %) accompagnée d'une très faible quantité de brome. Une réaction secondaire semble donc plausible et celle-ci en raison des conditions du mélange doit laisser une partie de l'oxyde inattaquée.

$$II°)\ {}_2Cu\ O + C\ Br_4 \longrightarrow Cu\ Br_2 + CO + Br_2 + Cu\ O$$

Cette hypothèse nous est confirmée par la persistance d'un résidu, lors de la dissolution dans l'eau. Or, ce dépôt ne correspond pas, ni quantitativement ni qualitativement à l'oxyde cuivrique annoncé par la réaction secondaire. Nous pensons que cette réaction entraîne la formation d'un oxybromure du type ${}_3Cu\ O.\ Cu\ Br_2$. Nous avons effectué plusieurs tentatives dans des conditions identiques et nous avons toujours retrouvé cet oxybromure dans des proportions sensiblement égales. Celui-ci renferme une quantité d'oxyde inemployée correspondant à 7,4 % de la quantité mise en oeuvre, ce qui confirme l'équation II.

Ce composé est comparable à l'oxybromure hydraté cité par SABATIER (13) et ayant la formule suivante :

$$Cu\ Br_2.\ {}_3Cu\ O.\ {}_3OH_2.$$

ANALYSES -

Le résidu solide obtenu en fin d'opération se présente comme une masse amorphe, noire à reflets bleutés, et qui s'hydrate rapidement. L'eau donne une solution bleue de bromure cuivri-

que, avec un dépôt noir correspondant à l'oxybromure. Après filtration sur verre fritté nous obtenons une solution limpide ajustée ensuite à 100 ml.

Sur des parties aliquotes les éléments sont dosés par gravimétrie, le brome selon la technique habituelle à l'état d'Ag Br, et le cuivre à l'état de sulfocyanure cuivreux, dont la technique est la suivante.

A la solution cuivrique on ajoute de l'ammoniaque 3N jusqu'à début de précipitation, en évitant soigneusement l'excès qui redissout l'hydroxyde naissant. Sur cette solution troublée par un peu de $Cu(OH)_2$ il faut ajouter 10 ml d'acide sulfurique dilué au 1/6 et le mélange redevient limpide. Diluer alors à 300 ml puis chauffer jusqu'à début d'ébullition après avoir versé 15 ml de solution de sulfite acide d'ammonium à 10 %. Lorsque la température désirée est atteinte, il suffit de verser lentement et en agitant constamment une dizaine de ml. d'une solution de sulfocyanure d'ammonium à 10 %, de telle sorte que l'excès de ce corps soit léger.

Le précipité blanc de sulfocyanure cuivreux apparaît immédiatement et ne se décante qu'après plusieurs heures. Celui-ci est filtré sur verre fritté, lavé par une solution de thiocyanate et de bisulfite d'ammonium à 0,01 %, puis par l'alcool à 20 % et enfin séché à 105-110° et pesé.

Résultats :

$Cu\ Br_2$ Cu Calculé % 28,44 Br % 71,56

Cu Trouvé % 28,62. 28,18 Br % 71,38. 71,82.
71,66. 28,34

Oxybromure $_3Cu\ O.\ Cu\ Br_2$.

En raison des conditions opératoires nous l'avons toujours obtenu en très petites quantités (environ 0,050 g à 0,070 g) et seul le dosage de cuivre a été effectué dans des conditions valables.

Néanmoins, la présence de brome a été démontrée qualitativement par le nitrate d'argent en milieu nitrique.

$_3Cu\ O.\ Cu\ Br_2$. Calculé Cu % 55,02.

Trouvé Cu % 55,7. 55,24.

-:-

ANHYDRIDE TUNGSTIQUE = $W O_3$.

-:-

Les premières expériences réalisées sur l'oxyde tungstique nous ont conduit à des réactions où le tétrabromure de carbone bien que réagissant intégralement ne fixait pas complètement l'oxygène de l'oxyde, laissant supposer que parmi les résidus solides amorphes et cristallisés recueillis, des oxybromures pouvaient s'être formés. Il nous a paru intéressant de poursuivre plus avant l'étude de l'action de $C Br_4$ dans une gamme de mélanges où les proportions de ce dernier relativement à l'oxyde, subissent des variations sensibles. Cette étude a déjà fait l'objet d'une Note (14).

TABLEAU (voir page suivante)

Le tableau réunit l'ensemble des réactions et des résultats obtenus, cependant, certains des mélanges envisagés sont différents. Nous nous sommes successivement placés dans les conditions suivantes :

I - $_2W O_3 + C Br_4$

II - $W O_3 + C Br_4$

III - $_2W O_3 + {}_3C Br_4$

IV - $W O_3 + {}_3C Br_4$

V - $W O_3 + {}_5C Br_4$

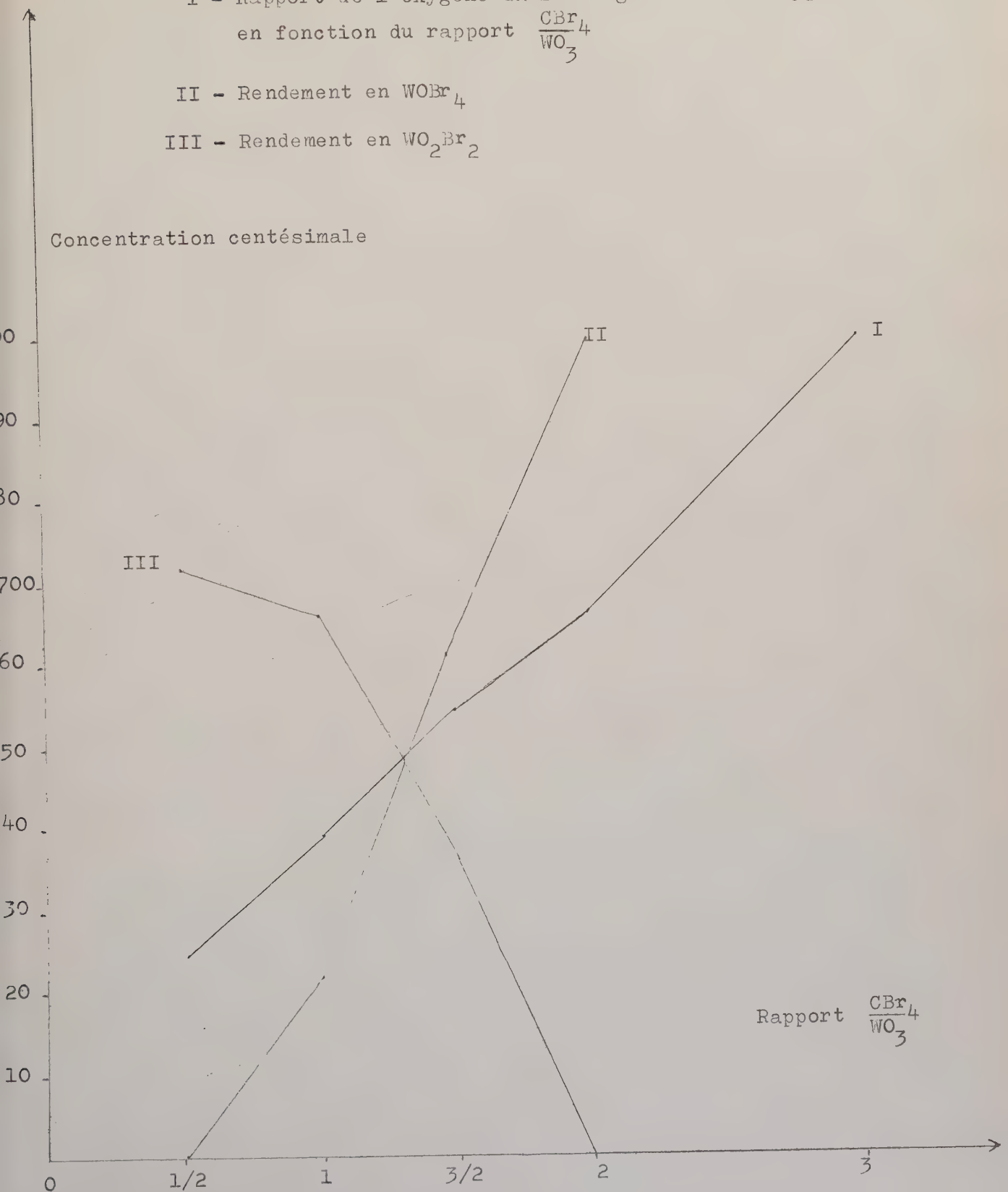
	Volume global en fonction de la prise d'essai	
	Calc.	Tr.
I $2WO_3 + CBr_4 \longrightarrow {}_2WO_2Br_2 + CO_2$	66,8	67,2
II $2WO_3 + {}_2CBr_4 \rightarrow {}_2WO_2Br_2 + CO_2 + CBr_4$; $\rightarrow WOBr_4 + {}_2CO + {}_2Br_2 + {}_2WO_3$; $\rightarrow {}_2WO_2Br_2 + {}_2CO + {}_2Br_2$	33,6 67,2 67,2	67,6
III $2WO_3 + {}_3CBr_4 \longrightarrow WO_2Br_2 + WOBr_4 + {}_3CO + {}_3Br_2$	67,2	67,3
IV $WO_3 + {}_2CBr_4 = WOBr_4 + {}_2CO + {}_2Br_2$	44,8	44,7
V $WO_3 + {}_3CBr_4 = WBr_6 + {}_3CO + {}_3Br_2$	67,2	67,3

az / Br_4	O gaz / O oxyde	Composition centésimale du Mélange gazeux				Composition centésimale moléculaire du résidu solide					
		CO_2		CO		WO_2Br_2		$WOBr_4$		WBr_6	
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
0,5	24,6	100	52,4	0	47,6	100	72	-	-	-	-
00,5	39,3	100 0 0	17,4	0 100 100	82,6	100 0 100	66,2	0 100 0	22	-	-
00,1	54,6	0	9	100	91	50	36,5	50	63,5	-	-
99,7	66,6	0	0	100	100	-	-	100	99,3		
00,1	100	0	0	100	100	-	-	-	-	100	97,6

I - Rapport de l'oxygène dans les gaz et de l'oxygène de l'oxyde en fonction du rapport $\frac{CBr_4}{WO_3}$

II - Rendement en $WOBr_4$

III - Rendement en WO_2Br_2



Il semble que pour chacune des réactions étudiées, les phénomènes soient plus complexes que ne l'indiquent les équations du tableau. La pression partielle du $C Br_4$ semble orienter vers un ou plusieurs équilibres secondaires la réaction fondamentale. Ainsi, dans les cas I et II de cette étude, la réaction s'effectue au début selon le schéma envisagé, mais l'affaiblissement progressif de la pression partielle de $C Br_4$ provoque l'apparition de systèmes à énergie libre inférieure. Ceux-ci font, pour une même quantité d'oxyde, un usage relativement plus important de tétrabromure de carbone que celui prévu à l'origine et expliquent l'excès d'anhydride tungstique retrouvé.

Pour le mélange I.

I°) $_2WO_3 + C Br_4 \longrightarrow {}_2WO_2 Br_2 + CO_2$ (52,4 %)

2°) $_2WO_3 + C Br_4 \longrightarrow WO_2 Br_2 + CO + Br_2 + WO_3$ (47,6 %)

Chacune de ces deux réactions donnant naissance à un gaz différent, permet par l'analyse de ces derniers d'évaluer dans quelles proportions elles se produisent.

Dans le stade équimoléculaire, ces mêmes phénomènes se retrouvent, mais s'accompagnent d'un nouvel équilibre qui se manifeste également dans les mélanges ultérieurs. Pour des facilités d'écriture, nous présentons l'équation en l'élevant à l'ordre supérieur.

a) $_2WO_3 + _2C\ Br_4 \longrightarrow WO\ Br_4 + _2CO + _2Br_2 + WO_3$

b) $_2WO_3 + _2C\ Br_4 \longrightarrow _2WO_2Br_2 + CO_2 + C\ Br_4$

c) $_2WO_3 + _2C\ Br_4 \longrightarrow _2WO_2Br_2 + _2CO + _2Br_2$

La réaction (a) correspond exclusivement à la formation d'oxytétrabromure(à raison de 22 %) et s'accompagne d'une quantité de WO_3 inemployée.

La réaction (b) conduit au dioxydibromure de tungstène $WO_2\ Br_2$ et à l'anhydride carbonique (17,4 %).

Les équilibres (a) et (b) ne se produisent pas dans la même proportion, et c'est ce qui explique que 11,8 % de l'anhydride WO_3 mis en oeuvre n'aient pas réagi. Ce ne peut être (c) qui contrebalance cet écart puisque dans ce cas WO_3 et $C\ Br_4$ réagissent molécule à molécule.

La même interprétation s'applique au mélange III avec une augmentation notable de la réaction (a) précédente puisqu'une plus grande quantité de $C\ Br_4$ est disponible.

Notre mélange étant établi d'après des proportions moléculaires, nous utiliserons celles-ci comme base de notre raisonnement.

Ainsi conventionnellement pour la réaction $2\ WO_3 + 3\ C\ Br_4$ on attribue les nombres 100 à $2\ WO_3$ et 150 à $3\ C\ Br_4$, le rapport $\frac{150}{100}$ est égal au rapport moléculaire $\frac{3\ CBr_4}{2\ WO_3}$

De la sorte, on est conduit à accorder la valeur 150 à l'ensemble des composés gazeux ($CO + CO_2$) et la composition cen-

tésimale donnée précédemment, soit : CO_2 % = 9 et CO % = 91 devient CO_2 = 13,5 et CO = 136,5.

On peut alors représenter les équations des réactions en inscrivant sous chaque composé sa concentration moléculaire :

1) $WO_3 + {}_2C\,Br_4 \longrightarrow WO\,Br_4 + {}_2CO + {}_2Br_2$

63,5 127 63,5 127

2) ${}_2WO_3 + C\,Br_4 \longrightarrow {}_2WO_2Br_2 + CO_2$

27 13,5 27 13,5 (9 %) .

3) $WO_3 + C\,Br_4 \longrightarrow WO_2Br_2 + CO + Br_2$

9,5 9,5 9,5 9,5

${}_2WO_3 + {}_3C\,Br_4 \longrightarrow WO\,Br_4 + WO_2Br_2 + CO_2 + {}_2CO + {}_3Br_2$

100 150 63,5 % 36,5 % 9 % 91 %.

Dans le cas présent, tout l'oxyde et tout le tétrabromure ont réagi, et l'ensemble de ces réactions, cependant très différentes, correspond néanmoins au mélange mis en oeuvre. Alors qu'au cours des mélanges que nous venons d'étudier, les phénomènes sont multiples et donnent lieu à des mélanges solides ternaires, puis binaires, l'augmentation du tétrabromure dans les stades ultérieurs simplifie nettement le mode d'action.

La réaction IV donne en effet exclusivement et quantitativement l'oxytétrabromure $WO\,Br_4$ avec un rendement de 99,3 %,

alors que ce rendement n'est que de 63,5 % en III, 22 % en II, et nul en I. Mais ceci n'est possible que par la présence dans le tube-laboratoire d'un excédent de $C\,Br_4$. La réaction s'effectue selon ($WO_3+_2C\,Br_4$) alors que le mélange est ($WO_3+_3C\,Br_4$). Cette troisième molécule n'entre pas en réaction mais apporte une pression de ce corps suffisante pour donner $WO\,Br_4$ avec un tel rendement. L'excès de $C\,Br_4$ est retrouvé en fin d'opération et séparé du résidu solide par sublimation sous vide à 100°.

Le dernier mélange envisagé est basé sur la constatation précédente et un excès de $C\,Br_4$ calculé est présent.($WO_3+_5C\,Br_4$). donne une réaction selon ($WO_3+_3C\,Br_4$) et conduit à une masse noire homogène d'hexabromure de tungstène. Cette fois enfin, tout l'oxygène est combiné au carbone sous la forme de CO. (Cf. Diagrammes).

Les divers composés halogénés et oxyhalogénés formés, sont obtenus sous vide et sont donc rigoureusement anhydre, cependant leur hydrolyse est très rapide. Il est nécessaire pour les manipuler d'opérer en présence d'air soigneusement déshydraté par l'anhydride phosphorique.

ANALYSES -

Nous avons adopté pour les analyses une technique commune aux trois composés tungstiques, à savoir WO_2Br_2, $WO\,Br_4$ et $W\,Br_6$. Le but majeur est de prévenir toute décomposition pour éviter toute perte de brome.

Les dosages des éléments W et Br sont effectués sur des parties aliquotes d'une solution résultant de l'attaque des halogénures et oxyhalogénures par l'ammoniaque $_4N$ dans un tube soi-

gneusement bouché, puis ajustée à un volume connu dans une fiole de 100 ml.

D'une part le tungstène, solubilisé à l'état de tungstate d'ammonium est déterminé par évaporation de la solution en milieu nitrique, puis pesée de l'anhydride tungstique après calcination à 400° dans un four électrique vertical.

D'autre part, le brome à l'état de bromure d'ammonium est dosé soit par volumétrie selon la méthode de Charpentier-Volhard, soit par gravimétrie à l'état d'halogénure d'argent après dessication à l'étuve 105-110° en tenant compte de l'anhydride tungstique qui précipite en milieu nitrique.

Nous avons constaté que la première de ces deux techniques est la plus précise. En effet, la précipitation de WO_3 est incomplète dans les conditions d'acidité imposées par l'insolubilité de l'halogénure d'argent en milieu nitrique.

Le dioxydibromure se présente sous la forme d'une masse amorphe jaune rougeâtre.

Les analyses ont fourni les résultats suivants, l'oxgène étant déduit des résultats de W et Br trouvés.

		Calculé	Trouvé	
WO_2Br_2				
	W %	48,95	48,94	48,93
	Br %	42,53	42,56	42,56
	O %	8,52	8,50	8,51

L'oxytétrabromure est obtenu sous forme de très beaux cristaux noirs en aiguilles pouvant atteindre 1 cm de longueur et sublimables à 200° sous vide, ce qui permet aisément sa séparation de l'oxybromure précédent dans le cas des mélanges auxquels nous avons été soumis.

		Calculé	Trouvé	
$WO\,Br_4$				
	W %	35,40	36,3	35,62
	Br %	61,52	60,86	61,25
	O %	3,08	2,84	3,13

Enfin, l'hexabromure est recueilli en une masse noirâtre de microcristaux aciculaires. Ce composé n'est stable sous vide qu'à la température ordinaire. Le point de transformation en pentabromure n'a pas été précisé, cependant des observations permettent de supposer que le départ de brome, conduisant au $W\,Br_5$ a lieu dès 40° environ sous un vide de l'ordre de 10^{-2} mm de Hg.

		Calculé	Trouvé	
$W\,Br_6$				
	W %	27,72	28,4	29,80
	Br %	72,28	71,6	70,30

Signalons que tous ces corps ont déjà été décrits dans la littérature (15), (16), (17).

-:-

OXYDE DE MERCURE = HgO

-:-

L'étude a été effectuée à partir d'oxyde rouge et d'oxyde jaune mercuriques afin de comparer les résultats susceptibles de variations selon l'état de division et la stabilité à la chaleur de ces composés.

TABLEAU (voir page suivante)

De ces trois mélanges mis en oeuvre, nous obtenons toujours du bromure mercurique avec des rendements pratiquement quantitatifs. Mais, la composition des dégagements gazeux ne présente pas la même régularité et semble indiquer que des réactions intermédiaires accompagnent celles qui sont représentées dans le tableau ci-dessus.

Quel que soit l'oxyde envisagé, par exemple les réactions I et III du tableau, il y a formation, non seulement d'anhydride carbonique, mais encore d'une petite quantité d'oxyde de carbone et d'oxygène. Cependant, aucune trace de brome libre n'a été observée.

Dans la réaction III, la proportion d'oxyde de carbone et d'oxygène correspond sensiblement à l'équation :

$$CO + O \quad CO_2$$

2 vol. 1 vol.

	Volume gazeux global en fonction de la prise d'essai		C gaz / C CBr_4	O gaz / O Oxyde	Composition centésimale du Mélange gazeux						Composition centésimale moléculaire du résidu solide	
					CO_2		CO		O		$Hg\ Br_2$	
	Calc.	Tr.			Calc	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
I Oxyde Jaune $2\ HgO+C\ Br_4 \rightarrow 2 Hg\ Br_2+CO_2$	55,6	55,6	99,9	IOI,2	100	96,3	0	1,4	0	2,3	100	99
II Oxyde Jaune $Hg\ O+C\ Br_4 \rightarrow Hg\ Br_2+CO+Br_2$	56	35,4	63,2	99,2	0	57,4	100	42,6	-	-	100	99,8
III Oxyde Rouge $2\ Hg\ O+C\ Br_4 \rightarrow 2\ Hg\ Br_2+CO_2$	74,2	74,9	99,4	99,4	100	95,4	0	3,1	0	1,55	100	98,8

Pour expliquer ce phénomène, on peut envisager plusieurs hypothèses.

Tout d'abord, si l'on suppose qu'une partie de l'oxyde de mercure se dissocie :

1) $Hg + C Br_4 \longrightarrow Hg Br_2 + C + Br_2$.

Cette réaction a été tentée et nous a fourni 98,8 % de bromure mercurique et un résidu de carbone un peu supérieur à celui prévu. Néanmoins, ceci n'explique pas le CO et l'oxygène de la réaction fondamentale d'autant que dans le mélange avec Hg il y a une petite proportion de brome libre, chose inexistante dans l'autre cas.

2) Seconde hypothèse, l'oxyde se dissocie et autorise le mélange suivant :

$$Hg O + Hg + C Br_4 \longrightarrow {}_2Hg Br_2 + CO$$

Or, en nous plaçant dans ces conditions, nous avons obtenu un résidu solide formé de bromure mercurique, de bromure mercureux, de carbone libre, et un mélange gazeux comprenant anhydride carbonique, oxyde de carbone et brome libre.

Mais en fait, il semble que la pression partielle du tétrabromure de carbone joue encore un rôle important, puisque dans le mélange équimoléculaire la formation de bromure mercurique s'accompagne de celle d'anhydride carbonique et d'une quantité importante d'oxyde de carbone.

Dans ce cas, il n'y a pas d'oxygène libre et ceci semble logique, car la quantité de $C Br_4$ par rapport à l'oxyde est

ici deux fois plus grande que dans le cas précédent. Le bilan du carbone indique d'autre part que plus de 50 % de celui-ci se trouvent sous forme gazeuse. Nous pouvons supposer que lors des mélanges ($_2$Hg O + C Br_4) diverses réactions se produisent dans l'ordre suivant :

$$I°)\ {}_2Hg\ O + C\ Br_4 \longrightarrow {}_2Hg\ Br_2 + CO_2.$$

Lorsque la pression de C Br_4, qui se trouve à l'état de vapeur dans un volume constant, devient faible, les phénomènes suivants s'accomplissent.

$$\left.\begin{array}{l} 2°)\ Hg\ O + C\ Br_4 \longrightarrow 2\ Hg\ Br_2 + CO\ Br_2 \\ 3°)\ Hg\ O + CO\ Br_2 \longrightarrow Hg\ Br_2 + CO + O \end{array}\right\}$$

2 vol. 1 vol.

$$\overline{\qquad\qquad}$$

$$_2Hg\ O + C\ Br_4 \longrightarrow {}_2Hg\ Br_2 + CO + O$$

Cet ensemble de réactions permet d'expliquer la formation du bromure mercurique (rendement théorique), d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone, d'oxygène, (ces deux derniers en proportions respectives de 2 volumes pour 1 volume) et enfin, l'absence totale de brome.

Cette étude permet de contrôler la pureté d'un oxyde mercurique, par la pesée du bromure mercurique sublimé (200°) et par l'oxygène libre et combiné du mélange gazeux.

ANALYSES -

Le bromure mercurique recueilli après sublimation se présente sous l'aspect de cristaux tabellaires blancs. Leur sta-

bilité à l'air nous autorise à évaluer les prises d'essai par double pesée. Le dosage des éléments s'effectue en deux temps. La masse du culot nous fournissant pratiquement la composition du produit obtenu en fonction de la quantité d'oxyde mise en oeuvre, nous avons utilisé des techniques de dosage simples, dont les résultats bien qu'approchés, nous ont paru satisfaisants.

1) Mercure -

Le mercure est dosé à partir d'une solution chlorhydrique du bromure mercurique ajustée à pH = 3. (contrôlé au violet de méthyle). Un courant d'hydrogène sulfuré provoque la précipitation de l'ion mercurique à l'état de sulfure noir HgS. Ce dernier est recueilli sur un filtre-entonnoir en verre fritté. H_2 S est à nouveau passé sur le filtrat limpide pour s'assurer de la précipitation totale de Hg^{++} à l'état de sulfure.

Ce composé est ensuite débarrassé des ions $\overline{Cl}$, $\overline{Br}$, $S^{=}$ par des lavages successifs et séché enfin à l'étuve 105-110°.

2) Brome -

En dépit de la complexation partielle des ions Br par le mercure, cet halogène est évalué par gravimétrie à l'état d'Ag Br en milieu nitrique faible.

	Calculé = Hg % = 44,35	Br % = 55,65
$Hg\ Br_2$	Trouvé = Hg % = 43,16. 43,6. 44,56.	Br % = 56,01. 56. 55,34

-:-

OXYDE DE FER = $Fe_2 O_3$.

-:-

L'action de $C Br_4$ sur l'oxyde ferrique $Fe_2 O_3$ n'a été étudiée que sur un seul mélange. Les résultats ne sont d'ailleurs pas constants.

L'oxyde est préparé par calcination du sulfate ferrique à 700-800° jusqu'à poids constant. Il est nécessaire d'opérer sur de l'oxyde chauffé récemment, car nous avons constaté une carbonatation importante de celui-ci, et les résultats sont sensiblement modifiés.

$$2Fe_2 O_3 + 3C Br_4 \longrightarrow 4Fe Br_2 + 3CO_2 + 2Br_2$$

		Calculé	Trouvé
Volume global du mélange gazeux		66,8cc	67,6cc
Pourcentage de carbone gazeux par rapport au $C Br_4$		100	101,2
Pourcentage oxygène gazeux par rapport à celui de l'oxyde		100	97,6
Composition centésimale du mélange gazeux	CO_2 %	100	92,8
	CO %	0	7,2
Rendement en $Fe Br_2$		100	90,4

Cette fois encore l'analyse des gaz offre un très grand intérêt pour l'interprétation des phénomènes observés. La présence d'oxyde de carbone implique en effet qu'une partie de l'oxyde est, soit inattaquée, soit transformée en oxyde inférieur.

En fait, le léger insoluble qui apparaît lors de la dissolution en milieux aqueux du culot solide confirme la présence d'une petite quantité d'oxyde Fe_2O_3 inemployée. Celle-ci est évaluée pondéralement après calcination dans un creuset. D'autre part, la masse globale du résidu solide supérieure aux prévisions nous oblige à envisager un halogénure ferrique, que les analyses ultérieures nous confirmeront.

L'ensemble des résultats obtenus nous permet finalement d'interpréter les phénomènes et d'expliquer la présence d'une part, d'oxyde de carbone et d'autre part, de bromure ferrique et de Fe_2O_3 non réagi.

Pour cela nous suivrons le même raisonnement que celui qui a été exposé au sujet de l'oxyde de tungstène. Ainsi conventionnellement nous attribuons les nombres 100 à 2 Fe_2O_3 et 150 à 3 CBr_4. Nous représentons les équations des réactions en inscrivant sous chaque composé sa concentration moléculaire :

$$\underset{100}{2\ Fe_2O_3} + \underset{150}{3\ CBr_4} \cdot$$

$$Fe_2O_3 + {}_3C\,Br_4 \longrightarrow {}_2Fe\,Br_2 + {}_3CO + {}_4Br_2$$

3,6 10,8 10,8 (7,2 %)

$${}_2Fe_2O_3 + {}_3C\,Br_4 \longrightarrow {}_4Fe\,Br_2 + {}_3CO_2 + {}_2Br_2$$

92,8 139,2 139,2 (92,8 %)

$${}_2Fe_2O_3 + {}_3C\,Br_4 \qquad Fe\,Br_2 + CO_2 + CO + Br_2$$

96,4 150 139,2 10,8 92,8% 7,2%

D'après ce schéma, le tétrabromure de carbone a réagi totalement tandis que 3,6 % de l'oxyde sont restés inemployés.

De la même manière nous pouvons envisager le système suivant :

$$Fe_2O_3 + {}_2C\,Br_4 \longrightarrow {}_2Fe\,Br_2 + CO_2 + CO + {}_2Br_2$$

10,8 21,6 10,8 (7,2 %) 10,8 (7,2 %)

$${}_2Fe_2O_3 + {}_3C\,Br_4 \longrightarrow {}_4Fe\,Br_2 + {}_3CO_2 + {}_2Br_2$$

85,6 128,4 128,4 (85,6 %)

$${}_2Fe_2O_3 + {}_3C\,Br_4 \longrightarrow Fe\,Br_2 + CO_2 + CO + Br_2$$

96,4 150 139,2 (92,8 %) 10,8 (7,2 %)

Nous retrouvons une quantité d'oxyde de Fer inemployée identique à celle du système précédent. L'insoluble retrouvé ex-

périmentalement, et correspondant à cet oxyde excédentaire est de l'ordre de 4,3 %. Cet écart apparemment important porte cependant sur une différence de 0,002 g, car les quantités sont très faibles, elles seront consignées dans les résultats analytiques.

Le second système faisant appel à des réactions plus proches des conditions de mélange que le premier est plus plausible. Néanmoins, dans les deux cas la présence d'oxyde de carbone et d'un excès d'oxyde de Fer semble s'expliquer. La formation de bromure ferrique semble dûe à une autre réaction qui est la conséquence des phénomènes précédents. Les équations à l'origine de CO s'accompagnent en effet d'une plus grande quantité de brome que la réaction fondamentale. Elles créent peu à peu une pression de ce corps dans le tube-laboratoire suffisante pour avoir en faible proportion la réaction suivante, déjà décrite dans la littérature (18).

$$_2Fe\ Br_2 + Br_2 \longrightarrow {}_2Fe\ Br_3$$

Le rendement de cette réaction est cité, comme fonction de la pression de brome qui règne dans le tube scellé où elle est effectuée.

Cette interprétation justifie les résultats obtenus au cours d'autres essais du même mélange où les teneurs en oxyde de carbone, en bromure ferrique et en oxyde non réagi étaient simultanément plus élevées.

En effet, une certaine irrégularité a été constatée dans les résultats, et celle-ci semble la conséquence d'un oxy-

de défectueux; sa carbonatation est fréquente et rejaillit sur la quantité d'anhydride carbonique fournie par la réaction et qui devient supérieure à celle pouvant être théoriquement produite par $C Br_4$.

ANALYSES -

Après pesée du résidu solide, effectuée en présence d'air soigneusement déshydraté par $P_2 O_5$, la masse est mise dans l'eau, et l'insoluble est recueilli sur un filtre sans cendres, puis calciné à 900° et pesé. La solution étant ajustée à 100 ml, les dosages sont réalisés rapidement pour éviter l'hydrolyse.

Sur une partie aliquote le brome est évalué à l'état d'Ag Br, filtré, lavé, séché selon la technique habituelle.

Une seconde prise d'essai de solution est diluée et portée à l'ébullition. Le produit de l'hydrolyse qui apparait est redissous par une légère acidification chlorhydrique. Le chauffage étant arrêté, on verse de l'ammoniaque 6 N (au 1/2) jusqu'à léger excès reconnaissable à l'odeur. Après décantation le précipité d'hydroxyde ferrique est recueilli sur filtre sans cendres, puis lavé avec une solution chaude de chlorure d'ammonium à 1 %. Enfin, on effectue une calcination à 900° maintenue jusqu'à poids constant.

Résultats -

Culot global =	0,9146 g	
Résidu insoluble =	0,0138 g	(4,3 %)
Portion soluble :	0,9008 g	

Fer = 0,2188 g

Trouvé :

Brome = 0,6848 g

0,9036 g soit : Fe % = 24,21 ; Br % = 75,79

Etant donné les concentrations calculées de Fer et de brome dans les deux bromures ferreux et ferrique

$Fe\ Br_2$ Calculé Fe % = 25,89 — Br % = 74,11

$Fe\ Br_3$ Calculé Fe % = 18,9 Br % = 81,1

nous pouvons conclure que les résultats analytiques obtenus correspondent à un mélange de ces deux halogénures dans les proportions suivantes :

$Fe\ Br_2$ = 81,3 % $Fe\ Br_3$ = 18,7 %

-:-

OXYDE DE THALLIUM = $Tl_2 O_3$

-:-

Nous avons utilisé l'oxyde de Thallium III $Tl_2 O_3$ pour notre étude. Celui-ci se présente sous la forme d'une poudre amorphe brune. La dessication est effectuée à température assez basse, dans une étuve à 180° pendant plusieurs heures. La calcination dans un creuset entraîne dès 400° la formation d'un silicate de Thallium.

Nous avons envisagé un petit nombre de mélanges dont les proportions de $C Br_4$ ont été rapidement élevées dans l'espoir d'obtenir le bromure de thallium III $Tl Br_3$ dont l'existence à l'état anhydre n'est pas démontrée (19).

TABLEAU (voir page suivante)

Il n'a pas été possible d'obtenir d'anhydride carbonique sans oxyde de carbone et réciproquement.

Dans sa réalisation, cette réaction est assez simple car l'oxyde réagit très bien et quantitativement pour fournir de façon constante une masse cristalline rouge vif. Mais, cet état n'est constaté qu'en présence de brome libre. En effet, la fixation de ce dernier sur le mercure lors de l'extraction du gaz entraîne une décoloration progressive du résidu solide qui prend

	Volume gazeux global en fonction de la prise d'essai		C gaz / C CBr_4	O gaz / O oxyde	Composition centésimale du Mélange gazeux				Composition centésimale moléculaire du Résidu solide	
					CO_2		CO		$TlBr_3$.TlBr	
	Calc.	Tr.			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
I $2Tl_2O_3+3C\,Br_4 \rightarrow 4TlBr_3+3CO_2$	52,2	52,8	100,1	79,6	100	59,1	0	40,9	100	78
II $Tl_2O_3+2C\,Br_4 \rightarrow 2TlBr_3+CO_2+CO+Br_2$	51,1	53	103,7	109,6	500	59	50	41	100	99,2
III $Tl_2O_3+3C\,Br_4 \rightarrow 2TlBr_3+3CO+3Br_2$	67,2	58,7	87,3	100,6	0	15,9	100	84,1	100	99,7

finalement une teinte jaune citron sans modification de la forme des cristaux. L'analyse indique un halogénure dont la formule correspond sensiblement à $Tl\ Br_2$.

Trouvé = Tl % : 54,40 54,32 Br % = 46,47 = 45,68

Calculé = Tl % : 56,12 Br % = 43,88.

La sublimation en tube scellé sous vide opérée à 200° nous permet de recueillir de très beaux cristaux aciculaires jaune d'or transparents, tandis qu'une partie du brome est libérée et se trouve rassemblée à l'autre extrêmité du tube.

Ces cristaux répondent à la formule $Tl_3\ Br_5$ ou $Tl\ Br_3 \cdot 2 Tl\ Br$.

Trouvé Tl % = 60,27 Br % = 39,2

Calculé Tl % = 60,55 Br % = 39,45

A la suite de ces premiers résultats nous avons essayé de pyrogéner le composé $Tl\ Br_2$ tout en fixant le brome libéré pour en tenter le dosage.

Nous plaçons dans une même chambre, obturée par un robinet, le tube contenant la masse de $Tl\ Br_2$ et une nacelle contenant cinq pastilles de potasse. L'élévation de température nous indique deux paliers de dissociation brome thallium, et conduit finalement au bromure thalleux Tl Br.

Par chauffage à 150° sous vide de ce composé pendant trois jours, la perte de brome est très faible, mais les concentrations des éléments se rapprochent de $Tl\ Br_2$ que pour des faci-

lités de présentation nous écrirons $Tl_2 Br_4$.

$Tl_2Br_4 = Tl\ Br_3 . Tl\ Br$

Trouvé Tl % 55,22 Br % = 44,78

Calculé Tl % 56,12 Br % = 43,88

Par chauffage dans les mêmes conditions mais à 250° pendant 10 jours le composé précédent perd du brome en assez grande quantité et le résidu se rapporte à l'halogénure suivant, cité comme le sesquibromure de Thallium (19)

$Tl_2\ Br_3 = Tl_4Br_6 = Tl\ Br_3 . 3Tl\ Br$ Trouvé = Tl % =62,4 Br %=37,6

Calculé = Tl % = 63,03 Br %=36,97

En augmentant encore la température jusqu'à 400°, le produit solide résiduel après 48 heures dans ces conditions, est cristallisé en prismes jaune pâle dont la composition se rapporte sensiblement au bromure thalleux Tl Br.

Tl Br Trouvé Tl % = 72,7 Br % = 27,3

Calculé Tl % = 71,9 Br % = 28,1

Il est significatif de constater que les quantités de brome libéré entre 100 et 250°, puis entre 250 et 400° sont rigoureusement égales.

Ainsi, après fixation du brome et extraction des gaz de la réaction nous avons successivement obtenu les corps suivants :

$$Tl\,Br_3.Tl\,Br \xrightarrow{200^\circ} Tl\,Br_3.{}_2Tl\,Br \xrightarrow{250^\circ} Tl\,Br_3.{}_3Tl\,Br \xrightarrow{400^\circ} Tl\,Br.$$

On peut supposer que le composé rouge vif précédant cette série et qui perd son brome dès la température ordinaire, se rapproche de $Tl\,Br_3$, mais nous n'avons pas pu le démontrer.

En nous référant aux travaux de J.E. WILLM (20) et M.V. THOMAS (19) citant comme seuls composés définis $Tl\,Br_3$ et Tl Br, ce qui correspond aux valences normales du Thallium, nous pouvons apporter la confirmation que les autres halogénures signalés sont des combinaisons intermédiaires de ces deux bromures. Cependant, le stade $Tl_3\,Br_5 = Tl\,Br_3.{}_2Tl\,Br$, n'avait pas été décrit.

ANALYSES -

De nombreuses méthodes sont citées pour le dosage du Thallium. A. CHRETIEN et Y. LONGI (21) en ont présenté une Revue, mais pour la plupart des techniques sont longues, délicates et peu précises.

Nous avons adopté, après divers essais une méthode gravimétrique préconisée par C. DUVAL (22).

Il nous faut tout d'abord faire une solution de Thallium. Les halogénures étant insolubles, nous avons recours à une quantité importante d'acide sulfurique et d'acide nitrique, et d'un minimum d'eau. L'halogénure est ainsi transformé en sulfate thallique $(SO_4)_3\,Tl_2$. Signalons que l'eau donne une teinte rouge vermillon superficielle aux cristaux jaunes de $Tl\,Br_2$. Cette co-

loration qui n'entraîne pas la dissolution du produit a été observée par M.V. THOMAS (19) et considérée comme du tribromure de Thallium.

Principe -

Le principe du dosage réside dans la propriété que possèdent les chromates ou les bichromates de précipiter, en l'absence de sels ammoniacaux, le Thallium Tl^{+} en un précipité jaune de $Cr\ O_4\ Tl_2$.

Si, comme c'est le cas présentement, on a Tl^{+++}, on envoie un courant d'anhydride sulfureux dans la liqueur pour le réduire. Le Chromate thalleux est soluble dans l'eau chaude, à 20° soluble à 42,7 mg par litre, dans l'alcool à 96 % soluble à raison de 6 mg par litre.

La température de séchage est valable de 120° à 745°.

Technique -

La solution acide de sulfate thallique obtenue après chauffage au bain-marie est concentrée jusqu'à siccité ce qui laisse un dépôt de sel blanc. Par addition de quelques millilitres d'eau, on a une solution neutre sur laquelle on fait passer un courant d'anhydride sulfureux pendant une demi-heure. La réduction est totale si la précipitation en milieu alcalin donne un louche blanc qui se redissout et non pas un précipité d'hydroxyde de Thallium III brun $Tl\ (OH)_3$. L'excès de SO_2 est chassé par chauffage au B.M. et la solution neutre de Tl^{+} est traitée par quelques gouttes d'ammoniaque, portée à ébullition et addi-

tionnée de la quantité de chromate de potassium à 2 % nécessaire.

S'il y a beaucoup de sels ammoniacaux, ajouter après refroidissement un à deux millilitres d'alcool à 50 %. On laisse reposer à froid pendant 30 minutes, lave d'abord en filtrant sur verre fritté avec deux ml de chromate à 1 %, puis goutte à goutte par alcool à 50 % jusqu'à ce que le filtrat soit incolore, enfin on lave par 1 ml d'alcool absolu, on essore, sèche pendant 10 minutes à 120° et pèse.

Le brome fait l'objet de deux techniques différentes. Dans le cas d'un dosage direct sur l'halogénure on opère par gravimétrie d'Ag Br en milieu nitrique et une heure au B.M.

Si le brome est libéré par chauffage sous vide et fixé sur KOH nous aurons un mélange de bromure et d'hypobromites

$$_2KOH + Br_2 = K\,Br + K\,Br\,O + O\,H_2$$

$$_6KOH + {}_3Br_2 = {}_5K\,Br + K\,Br\,O_3 + {}_3O\,H_2$$

ouun mélange bromate - bromure. Leur détermination est réalisée par la méthode de Charpentier-Volhard après action de peroxyde d'hydrogène à 6 % selon l'équation

$$_2KOH + Br_2 + H_2\,O_2 = {}_2K\,Br + {}_2H_2\,O + O_2$$

La destruction de l'excès de perhydrol est obtenue par chauffage de la solution alcaline pendant 30 minutes puis réduction par du sulfate d'hydrazine. Cette technique utilisée par M. CHAIGNEAU (23) pour des dosages d'iodure nous a également donné des résultats satisfaisants.

-:-

OXYDE DE MOLYBDENE = $Mo\ O_3$.

-:-

L'étude est effectuée sur l'anhydride molybdique $Mo\ O_3$ et conduite parallèlement à celle sur l'oxyde tungstène. Nous retrouvons d'ailleurs certaines analogies dans les résultats obtenus à partir de ces deux composés et c'est pourquoi nous reproduisons les mêmes mélanges.

TABLEAU (voir page suivante)

Lors de l'équation I du tableau, la réaction s'effectue dans une très grande proportion selon le schéma envisagé. Nous observons ainsi la formation de dioxydibromure de Molybdène en très beaux cristaux tabellaires rouge rubis par réflexion, et rouge orangé par transparence, recueillis après sublimation à 135° sous vide pendant douze jours. Cette température permet de séparer ce composé d'une petite masse noire cristalline. En effet, le phénomène précédent n'est pas exclusif, car nous retrouvons de l'anhydride carbonique (4,2 %), de l'oxybromure $Mo\ O\ Br_3$ noir (3,1 %) et un peu d'anhydride molybdique inemployé 1,44 %. La présence de ces derniers implique l'existence de réactions diverses, dont l'ensemble fait un usage plus important de $C\ Br_4$ que ne l'autorise le mélange équimoléculaire.

	Volume gazeux global en fonction de la prise d'essai		$\frac{C\ gaz}{C\ CBr_4}$	$\frac{O\ g}{O}$
	Calc.	Tr.		
I $MoO_3 + CBr_4 \longrightarrow MoO_2Br_2 + CO + Br_2$	67,2	67,1	99,9	34
II $2MoO_3 + 3CBr_4 \rightarrow \begin{cases} MoO_2Br_2 + MoOBr_3 \\ +3CO + 7/2\ Br_2 \end{cases}$	67,2	66,2	98,5	52
III $MoO_3 + 2CBr_4 \longrightarrow MoOBr_3 + 2CO + 5/2\ Br_2$	89,3	89,6	100,3	66
IV $MoO_3 + 3CBr_4 \nearrow MoBr_3 + 3CO + 9/2\ Br_2$ $\searrow MoBr_4 + 3CO + 4Br_2$	134,4	134,3	99,9	99

mposition centésimale du mélange gazeux		Composition centésimale moléculaire du résidu solide									
CO_2		CO		MoO_2Br_2		$MoOBr_3$		$MoBr_3$		$MoBr_4$	
c.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr
)	4,2	100	95,8	100	94,4	0	3,1	-	-	-	-
)	6,7	100	93,3	50	42,5	50	57,5	-	-	-	-
0	0	100	100	0	0	100	99,6	-	-	-	-
0	0	100	100	-	-	-	-	100 0	49,3	0 100	50,7

$$A - {}_2\,Mo\,O_3 + C\,Br_4 \longrightarrow {}_2\,Mo\,O_2\,Br_2 + CO_2$$

$$B - Mo\,O_3 + {}_2C\,Br_4 \longrightarrow Mo\,O\,Br_3 + {}_2\,CO + 5/_2\,Br_2.$$

Ces deux équations expliquent, semble-t-il, la formation de l'anhydride carbonique selon le schéma A, celle de $Mo\,O\,Br_3$ étant la conséquence de B. Celle-ci est également à l'origine de l'excès de MoO_3 retrouvé.

Les pourcentages de ces corps ne sont pas tout à fait en accord, mais ceci tient au fait que nous avons affaire à des quantités très faibles, à savoir 0,006 g pour $Mo\,O_3$ et 0,0326 g pour $Mo\,O\,Br_3$.

Le mélange cité en II dans le tableau donne naissance aux mêmes oxybromures, mais cette fois tout l'oxyde réagit. Cependant la réaction ne se développe pas exactement selon les prévisions basées sur l'ensemble suivant :

(50 %) I) $Mo\,O_3 + {}_2\,C\,Br_4 \longrightarrow Mo\,O\,Br_3 + {}_2\,CO + 5/_2\,Br_2$

50 100 50 100

(50 %)II) $Mo\,O_3 + C\,Br_4 \longrightarrow Mo\,O_2Br_2 + CO + Br_2$

50 50 50 50

${}_2Mo\,O_3 + {}_3\,C\,Br_4 \longrightarrow Mo\,O_2\,Br_2 + Mo\,O\,Br_3 + {}_3CO + 7/_2\,Br_2$

100 100 50 50 150 (100 %)

En fait, la réaction I se produisant dans des proportions

plus importantes, laisse un mélange différent de celui de I. Le bilan nous donne d'ailleurs une très faible quantité de $C\,Br_4$ non réagi puisque les gaz ne correspondent qu'à 98,5 % du carbone mis en oeuvre.

Ainsi, les résultats expérimentaux s'expliquent par le système d'équations suivant :

$$Mo\,O_3 + {}_2\,C\,Br_4 \longrightarrow Mo\,O\,Br_3 + {}_2CO + 5/2\,Br_2$$

57,5 115 57,5 115

$${}_2Mo\,O_3 + C\,Br_4 \longrightarrow {}_2Mo\,O_2\,Br_2 + CO_2$$

20,1 10,05 20,1 10,05 (6,7 %)

$$Mo\,O_3 + C\,Br_4 \longrightarrow Mo\,O_2\,Br_2 + CO + Br_2$$

22,4 22,4 22,4 22,4

$${}_2Mo\,O_3 + {}_3\,C\,Br_4 \longrightarrow Mo\,O_2\,Br_2 + Mo\,O\,Br_3 + CO_2 + CO + Br_2$$

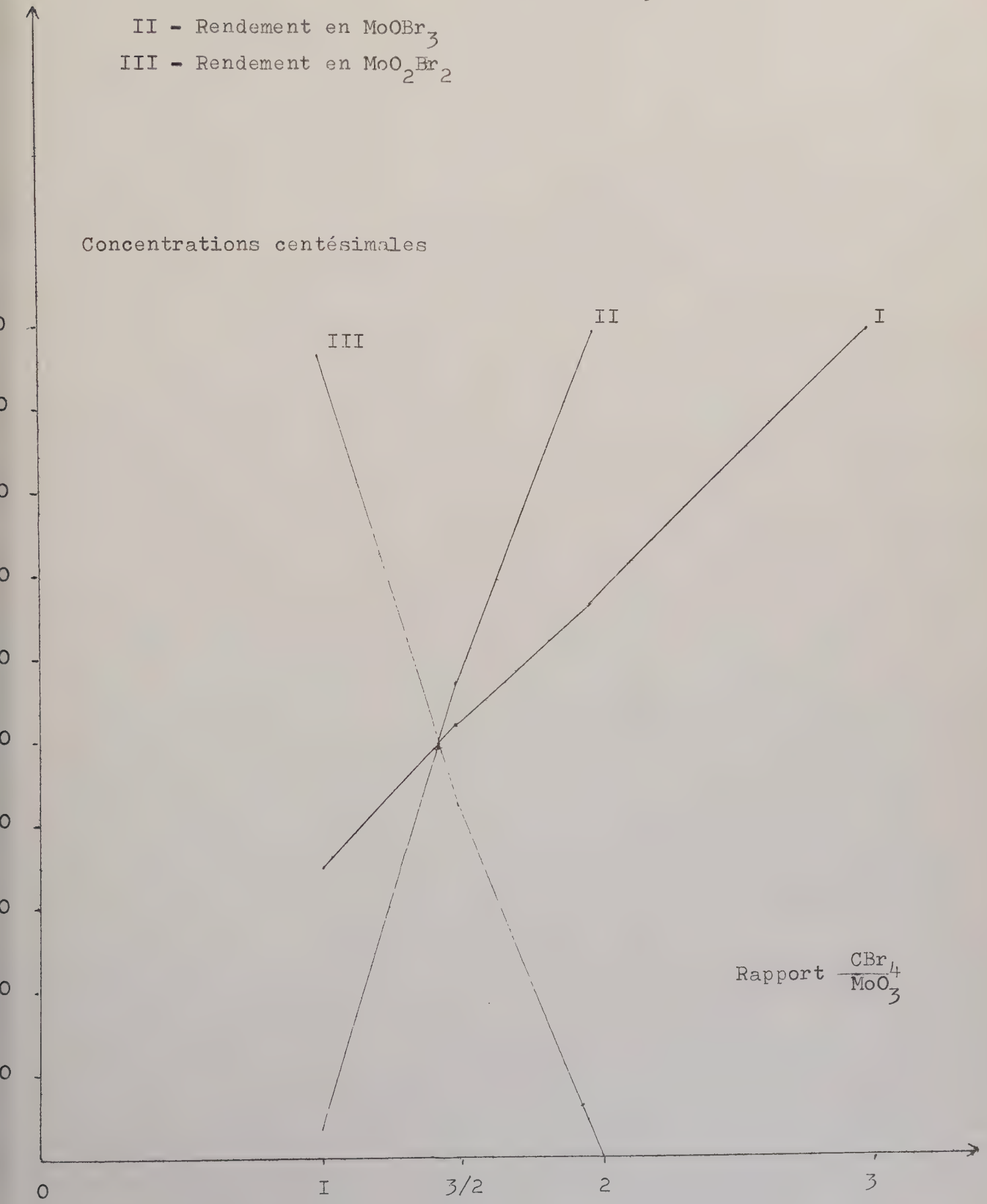
100 (100 %) 147,45 (98,3 %) 42,5 % 57,5 % 10,05 6,7 % 137,45 (93,3 %)

Les phénomènes qui interviennent dans ces deux mélanges sont les mêmes, seules les proportions dans lesquelles se manifeste chacun d'eux varient, marquant une très nette tendance dans le deuxième cas vers la formation d'oxytribromure. Le troisième stade de cette étude confirme cette dernière, qui, dans les conditions du mélange se rapporte exactement à l'équation avec un rendement théorique.

I - Rapport centésimal de l'oxygène dans les gaz et de l'oxygène de l'oxyde en fonction du rapport $\frac{CBr4}{MoO_3}$

II - Rendement en $MoOBr_3$

III - Rendement en MoO_2Br_2



On remarque que sur l'ensemble des opérations précitées, l'oxyde de molybdène n'est jamais complètement réduit. Cependant la fixation de l'oxygène par le carbone est une fonction sensiblement linéaire du rapport $\frac{C\,Br_4}{Mo\,O_3}$. En raison de la progression régulière de celle-ci au cours des trois premiers mélanges l'augmentation relative de $C\,Br_4$ laisse espérer la formation de bromures d'une part et d'oxyde de carbone d'autre part contenant tout l'oxygène mis en oeuvre (C.f. Diagrammes).

Nous obtenons effectivement tout l'oxygène dans la combinaison gazeuse, et ce, d'une façon absolue et particulièrement régulière dans chacun des essais effectués dans les conditions définies en IV dans le tableau.

Ce résultat permet de certifier que le résidu solide ne renferme que du ou des bromures. En fonction de la quantité de molybdène mise en oeuvre, la pesée globale du culot indique la nature des halogénures formés. Nous obtenons toujours un mélange dont la teneur en brome est supérieure à celle du tribromure, et cependant inférieure à celle que devrait fournir la quantité correspondante d'un tétrabromure dont l'existence a été récemment mise en cause (24). On peut supposer que ces deux composés sont présents, et dans le but de les séparer, nos analyses, réalisées de la même manière, sont effectuées sur un culot recueilli dans des conditions différentes.

I°) Après extraction des gaz nous effectuons le dosage des éléments aussitôt après la fixation du brome libre dégagé

au cours de la réaction.

$Mo\ Br_3$ · Calculé Mo % = 28,58 Br % = 71,42

$Mo\ Br_4$ Calculé Mo % = 23,09 Br % = 76,91

Nous obtenons les résultats suivants :

Trouvé = Mo % = 24,79 Br % = 75,21.

En supposant que le culot est constitué d'un mélange de tri et de tétrabromure de molybdène, les concentrations centésimales fournies par les analyses correspondent à :

64,4 % de $Mo\ Br_4$ et 35,6 % de $Mo\ Br_3$.

2°) Au lieu d'effectuer le dosage dès après la fixation de brome, nous laissons le résidu solide sous vide pendant plusieurs jours à la température du laboratoire (20° environ). Les concentrations des éléments trouvées sont :

Mo % = 25,5 Br % = 74,5

La composition du mélange serait cette fois :

50,7 % de $Mo\ Br_4$ et 49,3 % de $Mo\ Br_3$.

3°) Enfin, nous sublimons la masse solide dans le tube scellé de la réaction en présence de l'oxyde de carbone et du brome fournis par celle-ci. Cette sublimation est totale à 325°, mais en dépit de la pression de brome assez abondante le coton cristallisé noir obtenu ne correspond plus qu'à :

Mo % = 26,77 Br % = 73,23

et à un mélange de bromures aux proportions suivantes :

28,4 % de $Mo\ Br_4$ et 71,6 % de $Mo\ Br_3$

Nous n'avons pu lors de la sublimation, réaliser une séparation de ces deux bromures, en dépit d'une élévation de température progressive. Néanmoins, cette expérience semble confirmer l'existence d'un bromure de Molybdène supérieur à $Mo\ Br_3$ et décrit dans la littérature par différents auteurs. En effet, BLOMSTRAND (25) et ROSENHEIM (26) ont signalé l'existence du tétrabromure de Molybdène en insistant sur son caractère dissociable. BREWER (27) a étudié la stabilité de $Mo\ Br_4$ et condense à 800-900°K le tétrabromure dans une atmosphère contenant au moins 50 % de vapeur de brome pour éviter la dissociation.

Notons que la fixation de l'oxygène par le carbone, s'accompagne à partir du deuxième oxygène de l'oxyde d'une réduction de molybdène

$Mo\ O_3$ (Mo VI); $Mo\ O_2\ Br_2$ (Mo VI); $Mo\ O\ Br_3$ (Mo V);

$Mo\ Br_4$ (Mo IV); $Mo\ Br_3$ (Mo III).

ANALYSES -

La manipulation de ces différents composés nécessite une certaine précaution, vis-à-vis de la vapeur d'eau, car leur hydrolyse est très rapide, s'accompagnant notamment d'un dégagement de fumées d'acide bromhydrique significatives. L'air introduit dans le tube laboratoire est soigneusement desséché sur anhydride phosphorique, et ce même tube est obturé pendant la durée

des pesées.

Les produits sont dissous dans l'ammoniaque 4N en maintenant le récipient bouché pour éviter la perte de vapeurs de bromure d'ammonium.

Les oxybromures se dissolvent bien, notamment $Mo\ O_2\ Br_2$, mais, dans le cas des bromures la majeure partie du molybdène précipite sous forme d'un hydroxyde brun $Mo\ (OH)_3$, la partie soluble se trouvant à l'état de molybdate d'ammonium.

La solution est ajustée à 100 ml et les dosages effectués sur des parties aliquotes.

1) Brome -

Les techniques adoptées pour le tungstène sont valables dans le cas présent, à savoir, volumétrie par la méthode de Charpentier-Volhard ou gravimétire de Ag Br en milieu nitrique. L'anhydride molybdique est soluble dans ces conditions, à la différence de WO_3.

2) Molybdène.

Gravimétrie de l'anhydride molybdique résultant de l'action nitrique sur la solution ammoniacale de molybdate d'ammonium et après évaporation, chauffage au four électrique vertical à 300°.

La partie insoluble (hydroxyde de Molybdène) est recueillie dans un creuset et calcinée dans les mêmes conditions, donnant ainsi la masse globale de Mo mise en oeuvre.

L'oxygène des oxybromures est évalué par différence avec

les concentrations centésimales de Br et Mo trouvées.

	Calculé	Trouvé	
MoO_2Br_2	Mo % = 33,34	33,47	33,34
	Br % = 55,54	55,22	55,40
	O % = 11,12	11,31	11,26
$MoOBr_3$	Mo % = 27,28	27,16	27,42
	Br % = 68,16	68,07	68,02
	O % = 4,56	4,77	4,56

-:-

CHAPITRE II

-:-

Parmi tous les oxydes envisagés au cours de notre travail, nous n'avons pas toujours pu effectuer des bilans aussi favorables que ceux fournis précédemment, et de ce fait en interpréter les phénomènes.

Ceux-ci se rapprochent parfois des schémas envisagés, mais sont cependant assez éloignés des rendements quantitatifs. Nous présentons donc à ce sujet deux chapitres correspondant, l'un, à des réactions se produisant irrégulièrement ou partiellement, l'autre, se rapportant aux essais pratiquement nuls.

Anhydride arsénieux = $As_2 O_3$

L'oxyde d'arsenic $As_2 O_3$ a fait l'objet de plusieurs expériences nous conduisant à des résultats inégaux pour un même mélange.

$$2\ As_2 O_3 + 3\ C Br_4 \longrightarrow 4\ As Br_3 + 3 CO_2$$

Le dégagement gazeux varie entre 80 et 100 % de la quantité attendue, mais renferme de l'oxyde de carbone en proportion variable laissant néanmoins entrevoir qu'une partie de l'oxyde arsénieux n'a pas réagi. Cependant, en fin de réaction, à la tem-

pérature ordinaire, le culot demeure liquide et limpide, coloré par du brome libre. La surfusion du tribromure d'arsenic formé est fréquente et sa solubilité dans le brome rend leur séparation très difficile. Nous avons cependant pu en isoler une partie sous forme de très beaux cristaux en aiguilles atteignant 1,5 cm de long, instables et dont l'hydrolyse est particulièrement rapide.

Nous n'avons pu séparer $As_2 O_3$ non réagi, mais il est possible que celui-ci forme une combinaison avec le tribromure sans que nous l'ayons démontrée. D'autre part, ce dernier composé est souvent entraîné lors de l'extraction des gaz sous les faibles pressions. Ces pertes ne nous permettent pas d'établir le degré de transformation de l'oxyde en bromure par la pesée du culot. Cependant, l'analyse confirme la formation d'$As Br_3$.

$As Br_3$ = Calculé As % = 23,8 Br % = 76,2

Trouvé As % = 23,5 Br % = 76,7

Oxyde de Cérium = $Ce O_2$

Cette étude n'a pas été approfondie, mais elle laisse cependant augurer des résultats intéressants avec des mélanges plus riches en tétrabromure de carbone.

$$Ce O_2 + C Br_4 \longrightarrow Ce Br_3 + CO_2 + I/2\ Br_2$$

Résultats	Calculé	Trouvé
Volume global	66,8 cc	66,85 cc
Concentration centésimale du mélange gazeux	(CO_2 % = 100	64,9
	CO % = 0)	35,1
Carbone en combinaisons gazeuses	100	100,1
Oxygène en combinaisons gazeuses	100	82,4

La pesée globale du culot, sans faire la séparation des composés formant le résidu solide, indique en fonction du rapport de transformation oxyde-bromure de Cérium la composition suivante :

$Ce\ Br_3 = 82,6\ \%$ $Ce\ O_2$ non réagi = 17,4 %.

Ce résultat est en accord avec le mélange gazeux et semble expliquer la formation d'oxyde de carbone de la façon suivante :

$$2Ce\ O_2 + 2\ C\ Br_4 = Ce\ Br_3 + 2CO + 5/2\ Br_2 + Ce\ O_2$$

35,1 % 35,1 % 17,55 % 35,1 % 17,55 % ;

ce qui correspond à un résidu d'oxyde de Cérium de 17,55 % par rapport à la quantité mise en oeuvre, donc sensiblement égal au pourcentage trouvé dans le mélange solide.

oxyde de Zinc = Z n O.

Nous n'avons qu'ébauché l'étude concernant cet oxyde, cependant il semble que la formation quantitative du bromure de

	Volume gazeux global en fonction de la prise d'essai		$\frac{C\ gaz}{C\ CBr_4}$	$\frac{O\ gaz}{O\ oxyde}$	Composition centésimale du Mélange gazeux				Composition centésimale moléculaire du Résidu solide			
					CO_2		CO		$Zn\ Br_2$. Zn O			
	Calc.	Tr.			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
I $2Zn\ O + C\ Br_4 \rightarrow 2Zn\ Br_2 + CO_2$	66,8	55,4	82,9	44,7	100	8,9	0	91,1	100	43,9	0	56,1
II $Zn\ O + C\ Br_4 \rightarrow Zn\ Br_2 + CO + Br_2$	67,2	33,5	49,8	55,8	0	11,8	100	88,2	100	55,4	0	44,6

zinc soit difficile à obtenir. Nous avons effectué deux essais dans des proportions différentes d'oxyde de zinc et de tétrabromure de carbone, et nous avons obtenu dans ces deux cas un mélange solide d'oxyde et de bromure comparables sinon identiques.

TABLEAU (voir page précédente)

Dans chacun des deux mélanges envisagés, ni l'oxyde de zinc, ni le tétrabromure ne réagissent complètement, et l'oxyde transformé en bromure correspond à peu près à la moitié de la quantité mise en oeuvre. On peut considérer que le produit solide résiduel se rapporte sensiblement à un oxybromure de Zinc du type : Zn O - $Zn\ Br_2$. Les analyses semblent confirmer cette hypothèse étant donné l'homogénéité de la masse solide.

D'autre part, les réactions paraissent limitées dans leur réalisation par une combinaison qui s'oppose à la transformation intégrale de ZnO en $ZnBr_2$ malgré un excès de $C\ Br_4$, et en dépit de chauffages assez prolongés (environ 12 jours à 200°).

Oxydes : de Manganèse $Mn_2\ O_3$, de Cobalt $Co_3\ O_4$ et de Nickel $Ni_2\ O_3$.

Nous avons rassemblé les résultats obtenus avec ces trois oxydes dans le même tableau parce que chacun d'eux nous conduit à un bromure correspondant du même type $Me\ Br_2$ et que les rendements sont comparables.

TABLEAU (voir page suivante)

Il ressort en effet de ce tableau que chacun des mélanges ne réagit que partiellement aussi bien pour les oxydes que pour le tétrabromure de carbone mis en oeuvre. Cela nous conduit dans tous les cas à un mélange d'oxyde et de bromure dont les proportions sont chaque fois légèrement différentes de celles annoncées par les dégagements gazeux.

Ces réactions bien que partielles, résultent cependant de chauffages assez prolongés, environ 7 jours à 200°. Nous ne pouvons parler ici, d'oxybromures dûs à des combinaisons de bromure et d'oxyde puisque l'eau fait apparaître deux phases, l'une insoluble correspondant aux oxydes non réagis, et une phase soluble ou hydrolysable correspondant aux divers halogénures.

Il est possible que cette limitation de la réaction dans son accomplissement soit dûe à un phénomène de surface. En effet, le bromure formé peut constituer une gaine isolante à la surface de l'oxyde empêchant le coeur de ce dernier d'entrer en réaction.

-:-

	Volume gazeux global en fonction de la prise d'essai		C gaz / C CBr_4	O gaz / O Oxyde	Composition centésimale du Mélange gazeux				Composition centésimale moléculaire du résidu solide			
					CO_2		CO		Me Br_2		Oxyde non réagi	
	Calc.	Tr.			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
MANGANESE $2Mn_2O_3 + 3CBr_4 \longrightarrow 4MnBr_2 + 3CO_2 + 2Br_2$	66,8	30,6	45,7	27,5	100	21,1	0	78,9	100	21,4	0	78,6
COBALT $Co_3O_4 + 2CBr_4 \longrightarrow 3CoBr_2 + 2CO_2 + Br_2$	44,5	33,5	75,2	43,1	100	15,5	0	84,5	100	51,7	0	48,3
NICKEL $2Ni_2O_3 + 3CBr_4 \longrightarrow 4NiBr_2 + 3CO_2 + 2Br_2$	66,8	34,1	51	36,3	100	42,5	0	57,5	100	38,1	0	61,9

CHAPITRE III

-:-

Enfin, un certain nombre d'oxydes se sont révélés résistants vis-à-vis du tétrabromure de carbone en dépit de chauffages atteignant 15 jours à 200°. Nous ne citerons que le pourcentage d'oxygène retrouvé dans les gaz par rapport à celui présent dans l'oxyde mis en oeuvre, ce pourcentage correspondant également à celui de l'oxyde ayant réagi.

Oxyde de Nickel = Ni O

$Ni\ O + C\ Br_4 \longrightarrow Ni\ Br_2 + CO + Br_2$ — 15,6 %

Oxyde de Cadmium = Cd O

$_2Cd\ O + CBr_4 \longrightarrow {}_2Cd\ Br_2 + CO_2$ — 16,7 %

$Cd\ O + CBr_4 \longrightarrow Cd\ Br_2 + CO + Br_2$ — 36 %

Oxyde de Titane = $Ti\ O_2$

$Ti\ O_2 + C\ Br_4 \longrightarrow Ti\ Br_4 + CO_2$ — 13,4 %

$Ti\ O_2 + {}_2C\ Br_4 \longrightarrow Ti\ Br_4 + {}_2CO + {}_2Br_2$ — 28,4 %

Oxyde de Zirconium = $Zr\ O_2$

$Zr\ O_2 + C\ Br_4 \longrightarrow Zr\ Br_4 + CO_2$ — 10,3 %

$Zr\ O_2 + {}_2C\ Br_4 \longrightarrow Zr\ Br_4 + {}_2CO + {}_2Br_2$ — 17,8 %

Sesquioxyde de Chrome = $Cr_2\ O_3$

$Cr_2\ O_3 + {}_3CBr_4 \longrightarrow {}_2Cr\ Br_2 + {}_3CO + {}_4Br_2$ — Nul

Les rendements sont très faibles, et les traces de bromure ne nous ont pas permis d'en effectuer des dosages. Il faut signaler pourtant que P. CAMBOULIVES (1) avait obtenu à partir de tétrachlorure de carbone et de ces mêmes oxydes d'excellents résultats. Les Chlorures ne s'étaient cependant formés qu'à des températures bien supérieures à 200°, donc dans des conditions d'instabilité pour le tétrabromure de carbone.

Ainsi cet Auteur avait opéré à 380° pour CdO, 400° pour $Zr\ O_2$, 430° pour $Ti\ O_2$, 550° pour Ni O, et 580° pour $Cr_2\ O_3$.

Cependant, il est notable que la comparaison entre le mode d'action du tétrachlorure de carbone et celui de tétrabromure sur les oxydes de molybdène et de tungstène, conduit à des conclusions opposées puisque le pentachlorure de molybdène et l'oxychlorure de tungstène ont été obtenus aux températures de 510° et 560°.

Pour le titane par exemple, la formation de $Ti\ Br_4$ a été réalisée par DUPPA (28) en faisant passer des vapeurs de brome sur un mélange intime de charbon et d'oxyde titanique à 700°. Pour notre part, nous n'en avons obtenu que des traces sous forme de microcristaux jaune rougeâtre fumant à l'air, car rapidement hydrolysés.

-:-

CONCLUSIONS

-:-

Les recherches que nous venons d'exposer peuvent se résumer par les conclusions suivantes :

I°) L'action du tétrabromure de carbone peut constituer une méthode de préparation aisée de certains bromures ou oxybromures à un degré de pureté remarquable. C'est le cas des halogénures suivants :

$Hg\ Br_2$ - $Ag\ Br$ - $Bi\ Br_3$ - $W\ Br_6$ - $Mo\ Br_3$.

et également des oxybromures suivants :

$Mo\ O_2\ Br_2$, $Mo\ O\ Br_3$, $WO\ Br_4$.

2°) Nous avons pu aussi apporter la confirmation de l'existence d'un bromure de Molybdène supérieur à $Mo\ Br_3$.

3°) Bien que nous n'ayons pu isoler le bromure thallique anhydre $Tl\ Br_3$, connu seulement à l'état hydraté, nous avons néanmoins confirmé l'existence de composés résultant de diverses combinaisons entre les deux seuls bromures de Thallium reconnus, à savoir $Tl\ Br$ et $Tl\ Br_3$, ayant les compositions suivantes :

$$Tl_2\ Br_4 = Tl\ Br_3 . Tl\ Br$$

$$Tl_3\ Br_5 = Tl\ Br_3 . 2 Tl\ Br$$

$$Tl_4\ Br_6 = Tl\ Br_3 . 3 Tl\ Br$$

4°) La précision des mesures gazométriques permet de faire un bilan des dégagements gazeux et par conséquent un dosage de l'oxygène dans divers oxydes tels que :

$Bi_2 O_3$ - Hg O - Ag_2 O - $Fe_2 O_3$ - Mo O_3 - WO_3 - $Tl_2 O_3$.

5°) Les carbonates correspondant aux oxydes précédemment cités peuvent être soumis aux mêmes essais, avec des applications analytiques semblables, ainsi que nous l'avons vérifié au sujet des mélanges d'oxyde et de carbonate d'argent et de Fer.

Enfin, nous rassemblons, en regard des oxydes employés, les différents composés obtenus sans préciser le rendement.

Nature de l'oxyde	Nature du produit formé
$Bi_2 O_3$	Bi O Br - $Bi Br_3$
Ag_2 O	Ag Br
Cu O	$_3$Cu O. $Cu Br_2$
	$Cu Br_2$
W O_3	W O_2 Br_2
	W O Br_4
	W Br_6
Hg O	Hg Br_2
$Fe_2 O_3$	Fe Br_2
	Fe Br_3

Nature de l'oxyde	Nature du produit formé
$Tl_2 O_3$	$Tl Br_3 \cdot Tl Br$
	$Tl Br_3 \cdot {}_2Tl Br$
	$Tl Br_3 \cdot {}_3Tl Br$
	$Tl Br$
$Mo O_3$	$Mo O_2 Br_2$
	$Mo O Br_3$
	$Mo Br_3$
	$Mo Br_4$
$As_2 O_3$	$As Br_3$
$Ce O_2$	$Ce Br_3$
$Zn O$	$Zn O . Zn Br_2$
$Mn_2 O_3$	$Mn Br_2$
$Co_3 O_4$	$Co Br_2$
$Ni_2 O_3$	$Ni Br_2$
$Ni O$	$Ni Br_2$
$Cd O$	$Cd Br_2$
$Ti O_2$	$Ti Br_4$
$Zr O_2$	?
$Cr_2 O_3$	Nul

En terminant, nous tenons à faire observer que le sujet qui nous avait été donné, est loin d'être complètement épuisé, et l'ensemble des essais que nous avons faits, montre nettement que l'emploi du tétrabromure de carbone comme réducteur et bromurant est susceptible d'applications diverses en analyse, ou pour la préparation aisée de bromures et d'oxybromures. Nous espérons qu'il nous sera possible plus tard de poursuivre nos recherches dans cette voie.

-:-

Vu, bon à imprimer
Le Président de la thèse,

Louis DOMANGE

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté,
Membre de l'Institut,
René FABRE

Vu et Permis d'Imprimer :
Le Recteur, Président du Conseil de l'Université de Paris,
Jean SARRAILH

BIBLIOGRAPHIE

-3-

(1) - P. CAMBOULIVES

Th. Doct. Univ., Paris 1910.

(2) - R. ROHMER et J. PRIGENT

B.S.C., t.16, p.655-658, 1949

(3) - J. PRIGENT

Th. Doct. Sc. Phys., Rennes, 1957.

(4) - Von BARTAL

Liebigs Ann., t.345, p.244, 1906.

(5) - M. CHAIGNEAU

C.R., t.248, p.3173-5, 1959

(6) - V. GRIGNARD

Traité de Chimie Organique, Tome III, p.331, 1935.

(7) - P. LEBEAU et A. DAMIENS

C.R., t.156, pp.144, 325 et 557, 1913.

(8) - P. LEBEAU et A. DAMIENS

Ann. Phys. Chim. (9), t.8, p.221, 1917.

(9) - P. LEBEAU et C. BEDEL

C.R. t.179, p.108 - 1924.

(10)- M. POURAUD et M. CHAIGNEAU

C.R., t.249, p.2207-8, 1959

(11) - M.J. BOUGAULT

J.P.C. X, 6° série, p.18, 1899

(12) - PASCAL

Nouveau Traité de Chimie Minérale

Tome III, p.284, 1957.

(13) - SABATIER

C.R., t.125, p.104, 1897.

(14) - M. POURAUD et M. CHAIGNEAU

C.R., t.249, p.2568-70, 1959.

(15) - ROSCOE

Liebigs Ann. t.162, p.364, 1872.

(16) - C.W. BLOMSTRAND

J. Prakt. Chem. t.82, p.430, 1861

(17) - E. DEFAQZ

C.R., t.128, p.1233 - 1899

(18) - PASCAL

Traité de Chimie Minérale

Tome IX, p.802, 1933.

(19) - M.V. THOMAS

Ann. Chim. Phys. 8° série, p.204-262, 1904.

(20) - J.E. WILLM

Thèse Doct. Sc.Phys. Paris, 1865.

(21) - A. CHRETIEN et Y. LONGI

B.S.C., t.II, p.245-248, 1944.

(22) - C. DUVAL

Traité de Micro-Analyse Minérale, tome IV, p.109, 1957.

(23) - M. CHAIGNEAU

C.R., t.245, p.1805-6, 1957.

(24) - C. DURAND, R. SCHAAL et P. SOUCHAY

C.R. t.7, p.979, 1959.

(25) - C.W. BLOMSTRAND

J. Prakt. Chem. t.82, p.434, 1861.

(26) - ROSENHEIM, ABEL et LEWY

Z. Anorg. Chem. t.197, p.200, 1931.

(27) - BREWER, BROMLEY, GILLES et LAFGREN

Chemistry and Metallurgy of miscellaneous materials.

Thermodynamic National Nuclear Energy Serv. Di.IV 19 B

(8) Quill Mac Craw Hill Book, New-York 1950.

(Cf. PASCAL Nouveau Traité de Chimie Minérale,

Tome XIV, p.625, 1959).

(28) - DUPPA

C.R., t.42, p.353, 1856.

-:-

TABLE DES MATIERES

-:-

	Pages
INTRODUCTION	1
GENERALITES	6
Mode opératoire	7
Analyse des gaz	11
CHAPITRE I - Oxydes ayant réagi avec des rendements élevés.	18
Oxyde de bismuth	18
" d'argent	24
" de cuivre	27
" " tungstène	31
" " mercure	41
" " fer	46
" " thallium	52
" " molybdène	59
CHAPITRE II - Oxydes ayant réagi partiellement ou irrégulièrement.	70
Oxyde d'Arsenic	70
" de Cérium	71
" de Zinc	72
" de Manganèse	74
" de Nickel	74
" de Cobalt	74

Pages

CHAPITRE III - Oxydes ayant réagi avec des rendements faibles ou nuls. 77

Oxyde de cadmium 77
" de titane 77
" de zirconium 77
" de chrome 77

CONCLUSIONS 79

-:-